

**Möglichkeiten zur Einschränkung der
Maillard-Reaktion
im Zusammenhang mit der Hoherhitzung
von Fleisch**

Helmut Basel
—

1977
—

Aus dem Lehrstuhl für Hygiene und Technologie der
Lebensmittel tierischen Ursprungs
des Fachbereichs Tiermedizin
der Universität München

Vorstand: Prof. Dr. Dr. h.c. L. Kotter

Arbeit angefertigt unter Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. L. Kotter

Möglichkeiten zur Einschränkung der Maillard-
Reaktion im Zusammenhang mit der Hoherhitzung
von Fleisch

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der tiermedizinischen Doktorwürde des Fach-
bereichs Tiermedizin der Ludwig-Maximilians-Universität
München

von
Helmut Basel

aus
Haag

München 1977

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs
Tiermedizin der Universität
München

Dekan: Prof. Dr. B. Vollmerhaus
Referent: Prof. Dr. Dr.h.c. L. Kotter
Korreferent: Prof. Dr. H. Zucker

Tag der Promotion: 29. Juli 1977



DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Literatur</u>	3
2.1. <u>Bräunungsreaktionen</u>	3
2.1.1. Maillard-Reaktion	5
2.1.2. Bräunungsreaktionen bei Fleisch und Fleischerzeugnissen	6
2.1.3. Fleischeigene Kohlenhydrate	7
2.2. <u>Ernährungsphysiologische Eigenschaften von Proteinen nach Schädigung durch Maillard-Reaktion</u>	14
2.2.1. Die Bestimmung von verfügbarem Lysin auf chemischem Weg über Dinitrofluor- benzol	15
2.2.2. Stellung des Lysins bei der Beurteilung der biologischen Wertigkeit von Nahrungseiweiß	17
2.2.3. Gehalt an verfügbarem Lysin in Fleisch und Fleischerzeugnissen	19
2.3. <u>Einschränkung der Maillard-Reaktion im Zusammenhang mit Hoherhitzungs- prozessen bei Fleisch</u>	25
2.3.1. Physiologisch	25
2.3.2. Physikalisch	26
2.3.3. Chemisch	31
3. <u>Eigene Untersuchungen</u>	32
Problemstellung und Einführung	32
3.1. <u>Praktische Vorversuche zur Frage, ob die für die Bitterstoffbildung verant- wortlichen Substanzen vor der Sterili- sation separiert werden können</u>	35

	<u>Seite</u>
Versuchsanordnung und Material- behandlung	35
Ergebnisse	36
3.2. <u>Praktischer Vorversuch zur Frage, ob der Fleischsaft während des Sterili- sierens innerhalb des Behältnisses abgesondert werden kann</u>	37
Versuchsanordnung und Material- behandlung	37
Ergebnisse	39
Organoleptische Beurteilung der Halbfabrikate	40
Folgerungen aus den beiden prakti- schen Vorversuchen (3.1. und 3.2.)	42
3.3. <u>Modellversuche zur Klärung der Frage, ob bei Verwendung von schlachtfischem Fleisch die Gefahr des Auftretens von Bitterstoffen geringer ist als bei Ver- wendung von gereiftem Fleisch</u>	43
Versuchsmaterial	43
Verpackungsmaterial	44
Probenplan	44
Fleischvorbereitung	45
Erhitzungs- und Kühlungsbedingungen	45
Analysenvorbereitung des Proben- materials	46
Bestimmung von dinitrofluorbenzol- verfügbarem Lysin	47
Methodik	47
Benötigte Reagenzien und Geräte	47
Arbeitsvorschrift	48
Standardsubstanz	50
Ergebnisse der Bestimmung verfügbaren Lysins in Fleisch, das schlachtwarm und 72 h p. m. ohne Zusätze, mit 2 % Nitritpökelsalz, 4,5 % Nitritpökelsalz und 2 % Kochsalz erhitzt wurde	51

	<u>Seite</u>
pH-Verlauf	52
Bestimmung der Restgehalte an Nitrit und Nitrat	67
Methodik der Nitritbestimmung	67
Methodik der Nitratbestimmung	68
Organoleptische Beurteilung der Modellprodukte	70
Produkte mit F-Wert ca. 20 (schlachtefrisch und 72 h p. m. erhitzt)	70
a) Fleischsaft	70
b) Festphase	71
Produkte mit F-Wert ca. 40 (schlachtefrisch und 72 h p. m. erhitzt)	72
a) Fleischsaft	72
b) Festphase	73
3.4. <u>Großtechnische Herstellung eines "tropenfesten" umgeröteten Rindfleischhalbfabrikates, in hitzefesten Schlauchfolien sterilisiert</u>	75
Rohstoffe und Behandlungsverfahren	75
Organoleptische Prüfung	76
3.5. <u>Weiterverarbeitung des Rindfleischhalbfabrikates aus 3.4.</u>	77
Herstellung von Brühwürsten	77
Zusammensetzung der Brätchargen	78
Herstellung der Kontrolle	78
Herstellung der Versuchschargen (10 bzw. 20 % RP-Austausch)	79
Organoleptische Beurteilung	79
Beurteilung der Stabilität der eingedosten Bräte	80
Herstellung von Rohwürsten	81
Ergebnisse	81

	<u>Seite</u>
4. <u>Diskussion</u>	82
5. <u>Zusammenfassung</u>	86
6. <u>Literaturverzeichnis</u>	88

1. Einleitung

Für die Nahrungsmittelauswahl spielen neben ernährungsphysiologischen Gesichtspunkten sensorische Eindrücke, die bei der Nahrungsaufnahme bewußt oder unbewußt wahrgenommen werden, eine entscheidende Rolle. Geruchs- und Geschmackstoffe charakterisieren ein Lebensmittel in der Regel dadurch, daß chemisch unterschiedliche Verbindungen in einem bestimmten Mischungsverhältnis vorliegen, das sich bei unbehandelten Lebensmitteln auf natürlich vorhandene beschränkt und sich bei behandelten um zugefügte oder auch um chemische Reaktionsprodukte erweitert.

Bei der Hitzebehandlung der Nahrungsmittel haben sich aus dem Auftreten erhitzungsbedingter Geschmacksabweichungen Grenzen ergeben. Es handelt sich dabei vor allem um Komponenten aus sog. "Bräunungsreaktionen", d.h. Reaktionsprodukten aus bestimmten Stickstoffverbindungen mit bestimmten Zuckern. Diese können das Aromaspektrum zuerst positiv erweitern, die Beurteilung kann jedoch leicht in "beeinträchtigt" bis "ungenießbar" umschlagen.

Auch bei Fleisch und Fleischerzeugnissen führt die Hitzebehandlung i.d.R. primär zu einer Verbesserung der sensorischen Eigenschaften; mit steigender Temperatureinwirkung verschlechtert sich jedoch das Aroma. Inzwischen weiß man, daß Bräunungsreaktionen auch eine Verminderung der biologischen Wertigkeit der Proteine bedingen, die nach heutiger Vorstellung am Gehalt verfügbarer essentieller Aminosäuren beurteilt wird. Es treten Verbindungen auf, welche die Verfügbarkeit der Aminosäuren einschränken.

Am Institut wurden Verfahren geprüft oder entwickelt, die es gestatten, auch aus viehseuchenpolizeilich kritischen Viehüberschußländern hygienisch einwandfreies und technisch brauchbares Fleisch als Halbfabrikat nach Europa zu exportieren. Für die Einfuhr von Fleisch in die BRD war neben fleischbeschaurechtlichen Vorschriften vor allem die Klauentiere-Einfuhr-Verordnung zu respektieren, welche die Einfuhr von Fleisch von Klauentieren aus bestimmten Ländern nur dann zuläßt, wenn das Fleisch in luftdicht verschlossenen Behältnissen "durch Erhitzen auf über 100° C haltbar gemacht worden ist".

Bei Erhitzung auf knapp über 100° C würden Produkte erzeugt, die kühlbedürftig wären. Die Sicherung von Kühlketten ist jedoch in Entwicklungsländern sehr schwierig. Es stellte sich uns die Frage, ob es gelingt, ein brauchbares Halbfabrikat herzustellen, ohne den für hochoverhitzte Fleischerzeugnisse typischen Bittergeschmack in Kauf nehmen zu müssen. Meine Aufgabe war es zu prüfen, auf welche Weise dem unerwünschten Bittergeschmack gesteuert werden kann.

2. Literatur

2.1. Bräunungsreaktionen

In Nahrungsmitteln vollziehen sich im Verlauf von Lagerung, Verarbeitung oder Zubereitung meist "Bräunungsreaktionen", die selbst innerhalb eines bestimmten Zeitraumes unterschiedlich ausgeprägt sein können. Nach HEYNS und PAULSEN (34) können letztlich aus fast allen chemischen Umsetzungen organischer Verbindungen braun bis schwarz gefärbte Produkte entstehen. Beispiele sind Torf, Braun- und Steinkohle oder ganz alltägliche Erscheinungen wie die Bräunung der Schnittfläche an Äpfeln oder die Umfärbung zunächst grüner, dann gelber, brauner und letztlich tiefschwarzer Bananenschalen. Bei Lebensmitteln sind Bräunungsreaktionen teilweise erwünscht, da durch sie (z.B. in gebackenen Teigwaren, gebratenem Fleisch und Fisch, Bier, Kaffee) typische Geschmacks- und Aromakomponenten entstehen (10, 28, 34, 53, 54, 71).

Demgegenüber treten bei Lebensmitteln und Futtermitteln auch unerwünschte Bräunungsprodukte auf (z.B. bei der Lagerung oder Konservierung von Obst, Obstsaften, Milch- und Eipulvern sowie Tierkörpermehlen), die den Produktcharakter gravierend verändern können.

Bei der "Bräunung" werden vier Reaktionstypen unterschieden:

- a) die oxydative Bräunung auf Grund enzymatischer oder nicht enzymatischer Vorgänge,
- b) die Karamelisierung von Kohlenhydraten,
- c) die thermisch bedingte Umwandlung von Proteinen und Aminosäuren und

d) die nach ihrem Entdecker MAILLARD benannte Umsetzung von Aminokomponenten mit reduzierenden Kohlenhydraten, die als wichtigster Reaktionstyp aufzuführen wäre (46).

Aus der Fülle einschlägiger Veröffentlichungen sei auf HODGE (39), DANEHY und PIGMAN (11), ELLIS (15) und die Übersicht von HEYNS und PAULSEN (34) verwiesen.

Die Ursachen der Bildung brauner Substanzen in wäßrigen Modellösungen mit Glycin und Glucose untersuchte MAILLARD als erster systematisch. Er beobachtete beim Erwärmen nach 10 Minuten eine deutlich gelbe, nach weiteren 10 Minuten eine tief braune Färbung. Bei weiterer Erwärmung wurde unter Schaumbildung CO_2 freigesetzt. MAILLARD nahm an, daß CO_2 durch Dekarboxylierung aus Glycin entstanden war. Dies wurde später von STADTMAN, CHICHESTER und MACKINNEY (66) sowie WOLFROM, SCHLICHT, LANGER und ROONEY (75) bestätigt (9). Später untersuchte MAILLARD auch verschiedene Aminosäuren und Zucker auf ihre Bräunungseigenschaften und stellte Reihenfolgen entsprechend der Abnahme der Bräunungsaktivität auf. Dieses Spektrum wurde inzwischen um die basischen Aminosäuren Lysin, Tryptophan, Histidin und Arginin, die Bräunungsvorgängen am schnellsten unterliegen, erweitert. Bei Reaktionen des Maillard-Typs gehen reaktionsfähige Kohlenhydrat-Komponenten (bei Aldosen die Aldehydgruppe, bei Ketosen die Ketogruppe) und freie Aminogruppen, wie sie in Aminosäuren, Peptiden und Proteinen vorliegen, unter bestimmten Reaktionsbedingungen wie vor allem bezüglich pH-Wert, Wassergehalt und Temperatureinfluß Verbindungen ein, die zu mehr oder weniger braunen Produkten führen (12, 27, 39, 59).

2.1.1. Maillard-Reaktion

Im Unterschied zur nichtoxydativen Bräunung durch Karamelisierung von Kohlenhydraten (bei Temperaturen über 100°C) (76) und der thermischen Umwandlung von Proteinen und deren Bausteine (bei Temperaturen über 260°C) (35) läuft die Maillard-Reaktion schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ab. Die vielen, teilweise parallel verlaufenden Reaktionswege haben HEYNS und PAULSEN (34) sowie HODGE (39) erörtert. Sämtliche Reaktionen der Anfangsphase sind stark pH-abhängig. Mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit und bei pH-Werten ab 3 sistiert das Reaktionsgeschehen völlig. Optimale Reaktionsbedingungen herrschen bei Wassergehalten zwischen 15 - 30 %. Niedrigere Wassergehalte vermindern die Reaktionen, bei etwa 3 % kommen sie zum Stillstand (12). Für die Herstellung von getrockneten und gefriergetrockneten Produkten ist dies von Bedeutung (29). Zu Beginn der Reaktion treten nach Öffnung der Ringstruktur des Zuckers dessen Carbonylgruppe mit der Aminogruppe zusammen (Kondensation) und bilden nach Abgabe von H_2O ein Aldosyl- bzw. Ketosylamin. Durch Säurekatalyse kommt es zur sog. Amadori-Umlagerung, bei der dann ein 1-Desoxy-1-amino-Zucker entsteht. Damit ist die wesentlichste Phase zur Bildung labiler Vorstufen braungefärbter Substanzen vollzogen. Nach Ablauf der Amadori-Umlagerung kann die weitere Reaktion verschieden verlaufen (34). Am wesentlichsten ist die Dehydratisierung, bei der Amine wieder freigesetzt werden können. Letzteres ist bezüglich der Bildung von Nitrosaminen von Bedeutung (16, 33, 36, 37).

Bei Systemen mit sehr niedrigem Wassergehalt können nach der Dehydratisierung auch Reduktone auftreten, die nach Versuchen mit Ascorbinsäure aus Aminen und Aminokomponenten braune Substanzen bilden (64).

Die braunen Substanzen im engeren Sinne, die sog. Melanoide, entstehen dann über fluoreszierende Übergangsprodukte durch Aldolkondensation und Aldehyd-Amin-Polymerisation.

Die beschriebenen Reaktionen haben für Modellreaktionen generelle Gültigkeit (2, 19, 47, 58, 62). Die Frage nach analoger Gültigkeit für Nahrungsproteine wurde von HEYNS und ROLLE (38) überprüft. In einem Gemisch aus Gelatine und Fructose in Wasser, Eisessig oder Dimethylsulfoxyd gingen nach 72 Stunden bei 37° C im Falle des Dimethylsulfoxyds 50 - 60 % der freien ϵ -Aminogruppe des Lysins mit Fructose eine Amino-Zucker-Reaktion ein. Bei Eisessig waren es noch 15 %. In der wäßrigen Lösung traten, vermutlich wegen der besonders milden Reaktionsbedingungen, keine Verluste auf. Mit der Blockierung der ϵ -Aminogruppe des Lysins büßt die Aminosäure ihre ernährungsphysiologische Verfügbarkeit ein und gilt deshalb sowie wegen ihrer besonderen Empfindlichkeit gegenüber thermischen Prozessen als geeigneter Parameter für die Beurteilung der biologischen Wertigkeit von Proteinen. Die Einschränkung der ernährungsphysiologischen Verfügbarkeit von Aminosäuren beginnt vor dem Auftreten brauner Produkte.

2.1.2. Bräunungsreaktionen bei Fleisch und Fleischerzeugnissen

Über das Auftreten von Bräunungsreaktionen vom Typ der Maillard-Reaktion in Fleisch und Fleischerzeugnissen nach Hitzebehandlung

gibt es in der Literatur nur wenige Angaben. Dies hängt damit zusammen, daß schon in einem Modellreaktionsgemisch von einer Aminosäure und einem reduzierenden Kohlenhydrat oft nur mehr schwer überschaubare Zwischenreaktionen ablaufen und sehr unterschiedliche Reaktionsprodukte auftreten. Über die Erfassung der Verfügbarkeitsverluste an besonders hitzeempfindlichen essentiellen Aminosäuren, wie des Lysins, (analytisch, durch Fütterungsversuche oder durch organoleptische Tests) ist jedoch auch bei komplexen Systemen wie dem Fleisch das Ausmaß der Maillard-Reaktion näherungsweise zu erfassen (4, 25, 26, 70). Bestimmend für das Ausmaß der Maillard-Reaktion in Fleisch sind vor allem verfügbare reduzierend wirkende Kohlenhydrate und Aminokomponenten sowie die Reaktionsbedingungen, insbesondere bezüglich der Temperatureinwirkung.

2.1.3. Fleischeigene Kohlenhydrate

Kohlenhydrate sind im tierischen Organismus entweder in Form von Polysacchariden, wie Muskel- oder Leberglykogen, als Monosaccharide, wie Glucose, in Verbindung mit organischen Phosphaten, wie z.B. Glucose-6-Phosphat, vorhanden oder stammen wie die Ribose z.T. aus dem enzymatischen Abbau von Nucleinsäuren.

Der Gehalt an Glykogen ist beim lebenden Tier vom Muskeltyp, der Fütterung, dem Alter und der Haltung, darüber hinaus beim Schlachttierkörper von praemortalen Faktoren, wie Ernährungszustand, Grad des Ausgeruhtheits und den unmittelbar mit der Schlachtung verbundenen Umständen sowie vom Untersuchungszeitpunkt post mortem abhängig (28).

SWIFT und Mitarbeiter (67) untersuchten den Gehalt an Muskelglykogen 2 bis 3 Stunden p. m. bei acht verschiedenen Rindermuskeln. Die Werte schwanken zwischen 106 und 1106 mg/100 g (Tabelle 1). Der Gehalt an Glykogen im Schweinemuskel wird mit 400 bis 500 mg/100 g angegeben und ist nach BRISKEY und WISMER-PEDERSEN (74) stark vom pH-Wert sowie dem Zeitpunkt der Bestimmung post mortem abhängig (Tabelle 2).

Den größten Teil unter den fleischeigenen Kohlenhydraten bildet das Glykogen. Es werden zwei Speicherformen - Muskelglykogen MG ca. 1.000.000 und Leberglykogen MG ca. 5.000.000 - unterschieden. Glykogen ist ein hochpolymerer Stoff, dessen stereochemischer Aufbau große Ähnlichkeit mit dem des Amylopektins aufweist. Unterschiede bestehen vor allem in der wesentlich stärkeren Verzweigung sowie im höhermolekularen Aufbau. Die chemische Grundeinheit des Glykogens ist die Glucose. Nach jeder 3. bis 5. Glucoseeinheit des Makromoleküls tritt eine Seitenverzweigung auf, die zwischen 10 und 14 Glucoseeinheiten umfaßt. Neben diesen Polysacchariden werden auch freie Zucker, vor allem Glucose, Fructose, Maltose und Ribose gefunden. Über Glucosegehalte im Restblut von Schlachttieren gibt es keine Angaben. Im lebenden Organismus liegt Glucose neben der freien Form vor allem in Verbindung mit Phosphorsäure als Glucose-1-Phosphat, das sich im Gleichgewicht mit Glykogen befindet, und als Übergangsform zu Glucose-6-Phosphat in Form von Glucose-1,6-Diphosphat vor (41).

Die Menge des Glykogengehaltes nimmt mit zeitlicher Entfernung vom Eintritt des Todes, begleitet von der pH-Senkung, ständig ab (30, 51), jedoch wird nicht das insgesamt vorhandene Glykogen anaerob in Milchsäure überführt, sondern es verbleiben noch Restmengen (32). Das Restglykogen bildet zusammen mit den freien Zuckern den Kohlenhydratanteil im Fleisch (72). Der unmittelbar post mortem vorhandene Gehalt an Glucose, Fructose und Ribose steht - genauso wie der Glykogengehalt - in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Messung nach dem Schlachten (32) sowie dem Allgemeinzustand des Tieres vor der Schlachtung und mit den unmittelbar mit der Schlachtung verbundenen Begleitumständen. Die zeitliche Abhängigkeit für gefundene Meßraten läßt sich anhand von drei wesentlichen Untersuchungszeitpunkten verdeutlichen. Sie umfassen den Zeitraum 0 - 4 Stunden p. m., den anschließenden rigor mortis und die post-rigor-mortis-Phase. Innerhalb der ersten vier Stunden p. m. sind Glucose und geringe Mengen Fructose und in Spuren auch Ribose nachweisbar. Während des rigor mortis bleibt die Glucosemenge nahezu konstant, während bei Fructose eine deutliche Zunahme zu verzeichnen ist. Zu diesem Zeitpunkt werden auch bereits geringe Mengen Ribose gefunden. In der post-rigor-mortis-Phase ist vor allem eine ganz erhebliche Zunahme der freien Glucose (bis zum 6-fachen des Ausgangswertes) zu verzeichnen, während Fructose und Ribose nur linear zur Zeit zunehmen (Abb. 1). Der Abbau des Reservekohlenhydrates Glykogen wird intrazellulär im Muskel- und Lebergewebe durch Phosphorolyse vollzogen und als Glykolyse bezeichnet. Es wird zwischen einer hochaktiven Phosphorylase a und einer schwach aktiven Phosphorylase b unterschieden (42). Die glucosidische Bindung wird enzymatisch durch Transglucosidase gespalten und

der Glucosylrest auf Phosphorsäure übertragen. An Verzweigungsstellen mit 1,6-Bindungen wird Glucose durch eine Hydrolase abgespalten und liegt dann als freie Glucose vor, die für das Ansteigen des Glucosewertes in der post-rigor-mortis-Phase verantwortlich ist (42). Für die absoluten Werte an reduzierend wirkenden Zuckern im Fleisch ist die Ausgangsrate der Gesamtkohlenhydrate des Fleisches entscheidend, die maßgeblich vom Allgemeinzustand eines Tieres vor der Schlachtung bestimmt ist. In der Belastbarkeit der einzelnen Schlachttiergattungen gibt es beachtliche Unterschiede. Während Pferde Stressoren wie Transport etc. relativ gut vertragen, werden Belastungen bei Rindern und Schafen schon deutlicher erkennbar; Schweine reagieren auf Stressoren am empfindlichsten (1). Eingehende Untersuchungen über die Gehalte an freier Glucose und freier Ribose in Fischmuskulatur, Schweine-, Kalb- und Rindfleisch ergaben, daß Fischfleisch in der Lage ist, aus dem Zusatz von Ribonucleinsäure, Ribotiden, Ribosiden, Adenosintriphosphat und Ribose-5-Phosphat Ribose freizusetzen. Demgegenüber wird Ribose bei Rind- und Kalbfleisch nur aus Ribosiden und Ribose-5-Phosphat, bei Schweinefleisch ausschließlich aus Ribose-5-Phosphat freigesetzt. Der Gehalt an freigesetzter Ribose ist neben der Rate an relevanten ribosehaltigen Verbindungen vom Zeitpunkt der Messung post mortem abhängig. TARR konnte ferner belegen, daß nur freie Glucose und freie Ribose für die Bildung von Maillard-Produkten bedeutsam sind (70).

Tabelle 1:

Glykogeengehalte beim Rindermuskel

2 - 3 Stunden p. m.

(nach Swift und Mitarbeiter)

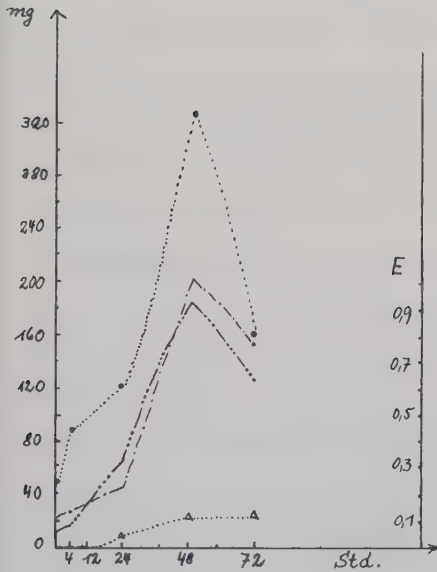
Tierart	m. longis- simus dorsi	m. psoas major	m. semi- membra- naceus	m. serratus ventralis	m. rectus abdominis	m. semi- tendineus	m. latis- simus dorsi	m. tra- pezius
Ochse	560	580	540	325	515	545	590	430
Ochse	783	217	1013	196	244	1014	488	233
Ochse	964	165	1106	449	485	719	880	734
Bulle	809	128	807	542	145	457	842	489
Bulle	779	640	796	440	600	657	954	540
Kuh	460	106	430	215	130	147	253	170
Mittel	725	306	782	361	353	590	668	433

Tabelle 2: pH-Verlauf, Veränderung der Gehalte an Glykogen und reduzierenden Zuckern sowie Milchsäurebildung p. m. beim Schwein (nach Wismer-Pedersen)

pH	3/4 h p. m.				20 h p. m.			
	Glykogen %	red. Zucker %	Milchsäure %	pH	Glykogen %	red. Zucker %	Milchsäure %	
5,68	0,27	0,61	1,03	5,20	0,07	0,96	1,42	
5,78	0,32	0,78	1,04	5,41	0,08	1,20	1,35	
6,08	0,37	0,41	0,77	5,38	0,17	0,56	1,28	
6,24	0,56	0,51	0,61	5,27	0,14	0,81	1,21	
6,44	1,17	0,72	0,59	5,32	-	1,34	-	
6,56	0,83	0,49	0,50	5,27	0,08	0,82	1,20	
6,76	1,06	0,28	0,34	5,36	0,10	0,59	1,13	

Abb. 1

Änderung der Konzentration der Zucker und reduzierender
Zuckerphosphate bei der Reifung von Kalbfleisch
(in Anlehnung an Grau, Günther und Scheper - 30 -)



rechte Ordinate: Extinktion der reduzierenden Zuckerphosphate

linke Ordinate : mg Zucker in 100 g Fleisch

Abszisse : Zeit nach dem Schlachten in Stunden

Kurven :
 = Glucose
 - - - - - = Fructose
 Δ = Ribose
 - · - · - = Zuckerphosphate

2.2. Ernährungsphysiologische Eigenschaften von Proteinen nach Schädigung durch Maillard-Reaktion

Aminosäuren sind nach Maillard-Reaktion durch Inaktivierung oder völlige Zerstörung ernährungsphysiologisch nicht mehr verfügbar; die entstandenen Reaktionsprodukte können von Verdauungsenzymen nicht mehr gespalten werden. ERBERSDOBLER und Mitarbeiter sprechen Lysin als die am stärksten gefährdete Aminosäure an (18, 20). Dies sei deshalb gravierend, weil Lysin in vielen Lebensmitteln - besonders in Cerealien und Leguminosen - limitierender Faktor für die Gesamtresorption des angebotenen Aminosäurespektrums und damit für die Proteinbiosynthese ist. Für die Erfassung des verfügbaren Lysins gibt es drei Wege:

- a) den Tierversuch (3, 6, 8),
- b) den mikrobiologischen Test (22, 23, 24) und
- c) den chemischen Nachweis (5, 7, 40, 65).

Der Tierversuch ist ein echter biologischer Test, der allerdings hinsichtlich etwaiger Rückschlüsse auf den Menschen problematisch ist. Tierversuche an Ratten sind jedoch mit den Verhältnissen beim Menschen relativ vergleichbar und außerdem können sie über mehrere Generationen genetisch überwacht und beurteilt werden.

Versuche, die Verfügbarkeit von Aminosäuren mikrobiologisch zu erfassen, waren nicht erfolgreich, da im Tierversuch als nicht verfügbar festgestellte Aminosäuren und eine Reihe von Melanoiden von Mikroorganismen verschiedentlich verwertet werden

konnten. Die Folge waren zu hohe Gehalte an verfügbaren Aminosäuren.

Die meisten chemischen Verfahren beruhen auf säurehydrolytischer Spaltung. Der erfaßbare Anteil einer Aminosäure braucht jedoch nicht mit dem Anteil übereinzustimmen, der physiologisch verwertbar war, da durch die Hydrolyse u.U. auch blockiert gewesene Aminosäuren freigesetzt werden (55).

2.2.1. Die Bestimmung von verfügbarem Lysin auf chemischem Weg über Dinitrofluorbenzol

Ausgehend von der Tatsache, daß die ϵ -Aminogruppe des Lysins im Rahmen der Maillard-Reaktion durch Hitzeschädigung besonders gefährdet ist, richten sich die chemischen Bestimmungsverfahren auf die Erfassung noch freier ϵ -Aminogruppen. Es wurden mehrere, in ihrer Aussagekraft jedoch nicht befriedigende Versuchsmethoden, wie vor allem die Orange-G-Bindungsreaktion und die Lysin-Kupfer-Methoden (65), entwickelt.

SANGER (60) gelang bereits 1945 mit der Einführung der Dinitrofluorbenzol-Methode (DNFB-Methode) der entscheidende Schritt zur Markierung frei verfügbarer NH_2 -Gruppen. Für die Bestimmung von Lysin zur Proteinbewertung wurde die Methode nach SANGER erstmals von CARPENTER und Mitarbeitern herangezogen. Folgendes Vorgehen wird empfohlen:

Das Untersuchungsgut wird in einer Natriumbicarbonatlösung suspendiert und mit DNFB in methanolischer Lösung versetzt. Der pH-Wert soll bei pH 9 liegen. In der Regel werden 0,3 ml DNFB in 12 ml Methanol gelöst. Höhere DNFB-Konzentrationen

werden nur bei kohlenhydratreichem Untersuchungsmaterial empfohlen (6, 56, 63); zu hohe Konzentrationen wirken sich sogar negativ aus. Zur Verbindung des DNFB mit NH_2 -Gruppen wird das Reaktionsgemisch lichtgeschützt mit einer Schüttelapparatur zwei Stunden bewegt (61).

Bezüglich der Hydrolyse ist festzustellen, daß Dinitrophenyl (DNP)-Lysin nur in Gegenwart größerer Mengen an Kohlenhydraten der Gefahr der Zerstörung ausgesetzt ist. Außerdem können Tryptophan und Cystin eine Rolle spielen. Diese beiden Aminosäuren werden jedoch nicht als beachtliche Störfaktoren betrachtet, da sie in tierischen Proteinen nur in geringen Mengen vorhanden seien (18,52). Bei Fleisch und Fleischerzeugnissen sind in der Regel wegen höherer Kohlenhydratanteile keine Schwierigkeiten zu erwarten. Ausnahmen sind stärkehaltige Produkte und solche, denen ungewöhnlich viel Zucker zugesetzt ist ($> 1\%$). Zur Entfernung des DNFB-Überschusses und der DNFB-Abbauprodukte sowie der Mehrzahl der übrigen DNP-Aminosäuren dient eine Ätherextraktion des Hydrolysats mit metall- und peroxydfreiem Diäthyläther. Danach ist in der wäßrigen Phase fast nur mehr DNP-Lysin vorhanden.

Hinsichtlich des Extinktionsbereiches bestehen unterschiedliche Angaben. CARPENTER (8) und Mitarbeiter empfehlen die Messung bei $435 \text{ m}\mu$, FRAENKEL-CONRAD u.a. bei $360 \text{ m}\mu$, ERBERSDOBLER, OTTE u.a. bei 360 bis $366 \text{ m}\mu$ (17, 52). Fehlerquellen bei dem Verfahren nach CARPENTER ergeben sich hinsichtlich der tatsächlich vorhandenen DNP-Lysinmenge und

der Meßrate insofern, als endständiges DNP-Tyrosin und das im Kollagen vorhandene DNP-Hydroxylysin ebenfalls als DNP-Lysin gemessen werden (14). Dieser Fehler ist bezüglich des DNP-Hydroxylysins jedoch nicht beachtlich, da es nur in sehr geringer Konzentration im kollagenen Bindegewebe Eiweiß vorhanden ist.

2.2.2. Stellung des Lysins bei der Beurteilung der biologischen Wertigkeit von Nahrungseiweiß

Ausreichende Zufuhr und Verwertbarkeit von Proteinen mit hoher biologischer Wertigkeit sind entscheidende Faktoren für die Neosynthese körpereigener Eiweißverbindungen. Den essentiellen Aminosäuren kommt besondere Bedeutung zu. Die vom Organismus benötigten Aminosäuren müssen für die Proteinsynthese zur gleichen Zeit in ausreichender Menge und ausbalanciert zur Verfügung stehen. Bei einem Defizit essentieller Aminosäuren im Angebotsspektrum limitiert die essentielle Aminosäure, deren Anteil am weitesten unter dem Soll liegt, die Synthesemöglichkeiten.

Damit Aminosäuren für die Proteinsynthese zur Verfügung stehen, müssen sie bei der Verdauung enzymatisch freigesetzt werden. Umfang und Geschwindigkeit der Resorption aus dem Darm sind ebenfalls von Bedeutung. Dem Lysin kommt eine Schlüsselstellung zu. Dies rührt einerseits von der Angebotsmenge her, die bei der Mehrzahl der Cerealien oft schon vor der technischen Behandlung unter dem Bedarf liegt. Andererseits ist Lysin gegenüber thermischen Prozessen weitaus empfindlicher als alle übrigen Aminosäuren. Wegen der hohen Empfindlichkeit des Lysins

wird das Ausmaß der Lysinschädigung auch als Parameter für die Gesamtschädigung einer eiweißhaltigen Substanz angesehen.

Die Bedeutung des Lysins für die biologische Wertigkeit von Nahrungseiweiß wurde in zahlreichen Tier- und Therapieversuchen am Menschen belegt. Eine Anreicherung lysinarmer Proteine mit Lysin auf das Bedarfsniveau bewirkte auch in langfristigen Versuchen bei Ratten über fünf Generationen Steigerungen der Proteinsynthese, des Wachstums, der Leberfunktion sowie der Fertilität. Fleisch hat relativ hohe Gehalte an verfügbarem Lysin und ist deshalb eine natürliche Lysinreserve, die im Rahmen einer entsprechenden Mischkost Ausgleichsmöglichkeit bietet (43).

In nachstehender Tabelle 3 ist die für den Menschen erwünschte Höhe der täglichen Lysinzufuhr wiedergegeben.

Tabelle 3: Wünschenswerte Höhe der Lysinzufuhr für den Menschen
(nach K. Lang - 43 -)

	g/Tag	mg/kg Körpergewicht
Mann 1)	1,60	23
Frau 2)	1,79	32
Kind 4)	1,00	18
Kind 3)	-	90

1) Rose, W. C., R. L. Wixom, H. B. Lockhard und G. F.

Lambert: J. biol. Chem. 217, (1955) 987.

2) Swenseid, M. E., und M. S. Dunn: J. Nutrit. 58, (1956) 507.

3) Pratt, E. L.: J. Amer. Med. Assoc. 164, (1957) 408.

4) Jones, E. M., C. A. Baumann und M. S. Reynolds:

J. Nutrit. 60, (1956) 549.

2.2.3. Gehalt an verfügbarem Lysin in Fleisch und
Fleischerzeugnissen

DVOŘÁK und VOGNAROVÁ (13) bestimmten die Gehalte an verfügbarem Lysin in verschiedenen Fleischteilen verschiedener Schlacht-
tiere (Tabelle 4).

Tabelle 4: Gehalte an verfügbarem Lysin im Rohprotein
(N x 6,25) von rohem Rind- und Schweinefleisch
(nach Dvořák und Vognarová - 13 -)

<u>Rindfleisch</u>	verfügbares Lysin in %
Filet	9,15 ± 0,48
Keule	8,75 ± 0,75
Lende	8,00 ± 0,42
Schulter	7,90 ± 0,34
Rippenstück	6,82 ± 0,49
Hals	6,80 ± 0,50
Hintere Wade	6,53 ± 0,32
<u>Schweinefleisch</u>	
Schulter	8,94 ± 0,54
Lende	8,59 ± 0,10
Hals	8,14 ± 0,58
Keule	7,94 ± 0,37
Bauch	7,11 ± 0,70
Hintere Haxe	5,66 ± 0,18

Durch parallele Tryptophan- und Hydroxyprolinbestimmungen konnten die Autoren zeigen, daß die Unterschiede praktisch allein in den unterschiedlichen Gehalten an Bindegewebsprotein begründet sind.

Bei Umrechnung auf einen einheitlichen Rohproteingehalt von 18 % ergeben sich für mageres Rind- und Schweinefleisch folgende Wert (Tabelle 5):

<u>Tabelle 5:</u>	<u>Rindfleisch</u>	verfügbares Lysin in %
	Filet	1,65
	Keule	1,58
	Lende	1,44
	Schulter	1,43
	Rippenstück	1,23
	Hals	1,23
	Hintere Wade	1,18
	<u>Schweinefleisch</u>	
	Schulter	1,61
	Lende	1,55
	Hals	1,47
	Keule	1,43
	Bauch	1,28
	Hintere Haxe	1,02

Mit 100 g magerem, rohem Fleisch läßt sich also der tägliche Bedarf eines Erwachsenen an Lysin annähernd decken (43); zumal mageres Fleisch in der Regel Rohprotein-Werte über 18 % hat.

In den Nährstofftabellen von SOUCI et al. sind bei den verschiedenen Schlachttieren folgende Werte für Lysin angegeben, die mit denen von DVORÁK und VOGNAROVÁ gut übereinstimmen oder sogar auf diese gestützt sind (Tabelle 6):

Tabelle 6: g Lysin / 100 g eßbarem Anteil von ganzen Schlachttierkörperhälften

	mager		mittelfett		fett	
	Schwankung	Mittelwert	Schwankung	Mittelwert	Schwankung	Mittelwert
Rind	1,31-2,27	1,64	1,22-2,11	1,53	1,14-1,97	1,42
Schwein	1,04-1,39	1,16	0,88-1,17	0,98	0,72-0,97	0,80
Kalb	1,52-1,97	1,71	1,46-1,89	1,64	1,40-1,82	1,58
Hammel	1,20-1,71	1,47	1,08-1,54	1,33	0,86-1,22	1,05

Tabelle 6 liegen folgende mittlere Eiweißwerte zugrunde:

	mager	mittelfett	fett
Rind	18,8	17,5	16,3
Schwein	14,1	11,9	9,8
Kalb	20,5	19,7	18,9
Hammel	18,2	16,4	13,0

Bei Umrechnung auf 18 % Rohprotein ergeben sich für das verfügbare Lysin (in %) folgende Mittelwerte (Tabelle 7):

Tabelle 7:

	mager	mittelfett	fett
Rindfleisch	1,57	1,57	1,57
Schweinefleisch	1,48	1,48	1,47
Kalbfleisch	1,50	1,50	1,50
Hammelfleisch	1,45	1,46	1,45

Verbliebene tierartliche Differenzen dürften in unterschiedlichen Bindegewebsgehalten begründet sein, wobei zu respektieren ist, daß Unterschiede zwischen Rind und Kalb bezüglich des Bindegewebsseiweißanteils mit Zurückhaltung zu werten sind, wenn das Bindegewebsseiweiß über Hydroxyprolingehalte ermittelt ist, weil die Hydroxyprolingehalte des Bindegewebes bei jüngeren und älteren Tieren erheblich schwanken.

Zusätze von 2 % Glucose oder 2 % Kartoffelstärke zu gewolftem Fleisch, das bei 121° C, 140° C und 160° C erhitzt wurde, zeigten gegenüber Chargen ohne Zusatz keinen signifikanten Einfluß auf die Rate an verfügbarem Lysin. Eine etwaige Reaktionsbeeinträchtigung durch intensivere Zerkleinerung wurde nicht geprüft. Auch der enzymatische Abbau fleischeigener Glucose brachte bei gleicher Versuchsanordnung keine Anhaltspunkte für eine Maillard-Reaktion (13). Bei der Räucherung von Fleischerzeugnissen stellten DVOŘÁK und VOGNAROVÁ (13) fest, daß bei der Kalträucherung von Teewurst die Lysingehalte bis zu 12,2 % erniedrigt werden. Die Verluste an verfügbarem Lysin waren mit

der Intensität der Räucherung korreliert. Als Substanzen, welche die Verfügbarkeit des Lysins vermindern, wurden vor allem Formaldehyd und Acetaldehyd genannt. Teewurst wird im allgemeinen unter Zusatz von Zuckern hergestellt. Inwiefern zugesetzte Zucker bei gleichzeitiger Räucherung eine Rolle spielen, wurde nicht geprüft.

Bei Untersuchungen über den Einfluß von Nitrit auf die Rate des verfügbaren Lysins zeigt sich, daß bereits bei Anwendung von Nitritpökelsalz mit 0,5 bis 0,6 % Natriumnitrit Verluste in der Größenordnung der räucherungsbedingten auftreten (13). Bei Teewurst könnte die Erniedrigung auch mit der Pökelfstoffzufuhr zusammenhängen. In der nachfolgenden Tabelle 8 sind die Gehalte einiger Fleischerzeugnisse an verfügbarem Lysin zusammengestellt.

Tabelle 8: Gehalte an verfügbarem Lysin im Rohprotein einiger
Fleischerzeugnisse (nach Dvořák und Vognarová)

Produkt und Behandlung	verfügbares Lysin in %	nach der Rezep- tur vorausbe- rechneter Ge- samtanteil an Lysin in %	verfügbares Lysin in %, bezogen auf den vorausberech- neten Anteil
1) Frankfurter Würstchen 72 - 75° C; 7 - 12 min	7,01	7,83	89,5
2) Pariser Fleisch- wurst 70 - 75° C; 2 - 3 h	6,55	7,30	89,8
3) Schinkenwurst 70 - 75° C; 90 min	6,80	8,27	82,3
4) Teewurst Kaltrauch für 48 h	6,25	7,77	80,5
5) Luncheon meat (Schwein) 121° C; 60 min	7,71	7,54	102,4
6) Schweinefleisch im eigenen Saft 121° C; 70 - 90 min	9,48	8,48	111,8
7) Rindfleisch im eigenen Saft 121° C; 60 - 100 min	9,81	7,60	129,0
8) Frankfurter Würst- chen in Dosen 104° C; 30 min	9,46	8,40	112,6

Ob die unter 1)-3) genannten Produkte in üblicher Weise geräuchert wurden, ist nicht angegeben. Schinkenwurst wird teilweise nachgeräuchert. Die Produkte unter 1)-5) sowie 8) werden unter Verwendung von Nitritpökelsalz hergestellt. Bei Teewurst dürfte der Anteil am höchsten sein, vor allem der Anteil, der auf das Protein einwirkt, weil Teewurst am meisten Fett enthält. Die Produkte 5)-8) sind hocherhitzt. Der Anstieg im verfügbaren Lysin dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das bei 5)-7) abgesetzte Gelee und bei 8) die in die Lake ausgetretenen N-Substanzen vernachlässigt wurden. Beim abgesetzten Gelee und bei den N-Substanzen der Dosenlake handelt es sich bevorzugt um Bindegewebsprotein, das lysinarm ist, so daß die Lysingehalte im verbliebenen Fleischprotein ansteigen mußten. Die Autoren haben in einem speziellen Versuch gezeigt, daß bei Rindfleisch im eigenen Saft, bezogen auf den vorausgerechneten Lysinanteil, im Fleischanteil 116,7 % verfügbares Lysin vorhanden waren, im ausgetretenen Gelee 83,4 % und im Gesamteinhalt der Dose 94,1 %.

2.3. Einschränkung der Maillard-Reaktion im Zusammenhang mit Hoherhitzungsprozessen bei Fleisch

2.3.1. Physiologisch

Bezüglich Fischfleisch sieht TARR durch Erhitzen während des rigor mortis wegen der sehr niedrigen Rate bzw. noch überhaupt nicht vorhandenen freien Ribose eine Einschränkungsmöglichkeit der Maillard-Reaktion (69).

Für die Senkung des Glykogengehaltes in Fleisch auf physiologischer Basis besteht weiterhin die Möglichkeit, durch körperliche Belastungen, wie Abtreiben von Schlachttieren, den Gehalt an Reservekohlenhydrat durch teilweise Überführung in Milchsäure stark abzusenken. Die Qualität des Fleisches würde hierdurch für den Frischfleischverkauf und die Rohwurstherstellung negativ beeinflusst. Versuche, den Gehalt an fleischeigenen Zuckern auf enzymatischem Wege durch Injektionen zuckerabbauend wirksamer Substanzen abzusenken, haben nur geringe Wirkung. Eine weitere theoretische Möglichkeit bestünde nach TARR darin, in zerkleinertem Fleisch durch Zusatz entsprechender Enzyme freie Ribose abzubauen. Dieses Verfahren würde ein Analogon zur Einschränkung der Maillard-Reaktion in Trockeneiprodukten durch Entfernung der Glucose darstellen. Derartige Verfahren kommen bei Fleisch und Fleischerzeugnissen aus lebensmittelrechtlichen Gründen (44) nicht in Betracht. Eine weitere Möglichkeit, den Gehalt an fleischeigenen Kohlenhydraten relativ niedrig zu halten, kann teilweise, jedoch nur für kurze Zeit, durch kohlenhydratarme Ernährung erreicht werden.

2.3.2. Physikalisch

Basierend auf praktischen Erfahrungen gelang es N. APPERT vor mehr als 150 Jahren, ein Überdrucksiedeverfahren zu entwickeln, das in der Folgezeit sukzessive durch Einsatz neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse zu den heute üblichen Hitzesterilisationsverfahren heranreifte. Das Funktionsprinzip beruht bei Autoklaven auf einer Drucksteigerung über der Gareflüssigkeit.

Sie bewirkt Siedepunkterhöhungen, die ihrerseits durch vermehrte Wärmeabgabe an das Garegut zu einer Prozeßbeschleunigung führt und Sterilisationstemperaturen von $> 100^{\circ}\text{C}$ ermöglicht. Verfahrenskombinationen von kurzer Einwirkungszeit unter Anwendung hoher Temperaturen (HTST-Verfahren = high temperature - short time = Kurzzeithocherhitzung) können zu ganz entscheidenden Qualitätsverbesserungen führen. Neben Farbe, Aussehen, Konsistenz und Schonung der Vitamine werden insbesondere die geschmacklichen und geruchlichen Eigenschaften günstig beeinflußt (71).

Neben der Verkürzung der Garezeit durch Kurzzeithocherhitzung kommt der Wahl des Verpackungsmaterials entscheidende Bedeutung zu. DAVIS, LONG und ROBERTSON führen aus, daß Verkürzung der Sterilisationszeit und damit schonendere Behandlung durch Verwendung von Kochbeuteln aus Kunststofffolien zu erzielen ist, weil im Gegensatz zu Blechdosen die Wärmeübertragung auf das Erhitzungsgut wesentlich intensiver abläuft. So werden beispielsweise für einen F-Wert^{+) im Bereich zwischen 3 und 13 bei 121°C nur 14,5 bis 26,1 Minuten benötigt. Ein im Kaliber vergleichbares Produkt, in Blechdosen verpackt, muß zur Erlangung derselben F-Werte bis zu 60 Minuten erhitzt werden (71). Die Eignung von Kunststofffolien für Sterilisationsverfahren hängt von verschiedenen Faktoren ab. Vorrangige Bedeutung haben die maximal mögliche Sterilisationstemperatur sowie die Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit (siehe Tabelle 9).}

+) "Der F-Wert entspricht der Abtötung einer Keimart mit einem bestimmten z-Wert nach der Einwirkung des gesamten letalen Hitzeeffektes des angewandten Verfahrens und wird ausgedrückt mit der Anzahl der Minuten, die bei $121,1^{\circ}\text{C}$ (250°F) denselben letalen Hitzeeffekt herbeiführen würden." (68)

Tabelle 9: Angaben über sterilisationsfähiges Folienmaterial

(in Anlehnung an Reichert - 57 -)

Material	Material- stärke /u	max. Sterili- sations- temperatur °C	Sauerstoff- durchlässig- keit +)	Wasser- dampf- durchläss- sigkeit ++)
nichtgerecktes Polyamid	70	135	≈ 10	≈ 1,0-1,5
nichtgerecktes Polypropylen	75			
nichtgerecktes Polyamid	50	135	≈ 20-25	≈ 1,0
nichtgerecktes Polypropylen	75			
nichtgerecktes Polyamid	50	120	≈ 10	≈ 1,0-1,5
Spezialpropyl- äthylen (mittlere Dichte)	75			
nichtgerecktes Polyamid	40	121	≈ 30	≈ 1,0-1,5
Polypropylen	50			

+) nach DIN 53380; cm^3/m^2 mal 24 h ($20^\circ \text{C}/75$)

++) nach DIN 53122; g/m^2 mal 24 h (0/85)

Literaturangaben über Möglichkeiten zur sterilen Entfernung von
ausgetretenem Fleischsaft bei folienerhitztem Material fehlen
ebenso wie Hinweise auf schrumpffähige hochoverhitzbare Folien.

Ein Nachteil, der bei verschiedenen Materialien auftritt, ist
die weitgehende Lichtdurchlässigkeit, die neben Farbveränderungen

auch vorzeitigen abiotischen Verderb fördert. Die Beseitigung dieses Mangels wird durch zwei Verfahrenswege angestrebt, die in einem Fall durch lichtundurchlässige Pigmentierung, im anderen durch Einfügung einer Aluminiumschicht zwischen die Kunststoffolienblätter den Mangel weitgehend beheben.

Weitere Möglichkeiten zur Einschränkung von Hoherhitzungsschäden bieten optimale Dimensionen der Behältnisse. Im günstigsten Fall wird das Füllgut im Bereich der Randzone und im Kernbereich annähernd gleich stark hitzebelastet.

Bei Dosen Kaliber 99/35 mm für einen Inhalt von 200 g resultieren aus der relativ großen Oberfläche und der geringen Dicke besonders günstige Wärmeübertragungsverhältnisse (73).

Für die Sterilisation flüssiger oder während der Erhitzungsphase wenigstens vorübergehend flüssiger Produkte oder Mischungen aus flüssigkeits- und feststoffhaltigen Erzeugnissen wird das sog. Rotationssterilisationsverfahren angewandt. Dabei ist entscheidend, daß die Vorteile dieses Sterilisationsverfahrens nur bei der Wahl einer optimalen Rotationsgeschwindigkeit wirksam werden können (73). Optimale Prozeßsteuerung erfolgt über die Wahl des Kopfraumvolumens sowie den Neigungswinkel der Dosen zur Rotationsachse. Bei der Wahl der Kopfraumgröße ist zu respektieren, daß größerer Kopfraum für die Umverteilung und Mischung erwärmter Flüssigkeit mit kälterer vorteilhaft ist, daß aber höherer Sauerstoffgehalt Oxydationsvorgänge begünstigt.

Bei der Erhitzung zusammenhängend koagulierender Fleischerzeugnisse, die das Verpackungsmaterial bis auf den Kopfraum ausfüllen, kann Rotationssterilisation nicht angewandt werden. Sie schließt sich aus, weil die im Füllgut eingeschlossene Flüssigkeit bei weitem nicht ausreicht, wärmetechnisch genutzt zu werden. Strömungskanäle für Flüssigkeiten fehlen völlig.

Die Erhitzung tropenfester Produkte, d. h. von Produkten, die eine "praktische Sterilität" aufweisen und ohne Kühlung lagerfähig sind, setzt Mindest-F-Werte von 18 bis 20 voraus. Dies ist ohne weitgehende Einbußen organoleptischer Eigenschaften nur bei kleineren Dosenkalibern mit relativ großer Oberfläche durchführbar. Die Herstellung großkalibriger tropenfester Fleischkonserven ist in der Regel mit erheblichen geschmacklichen Beeinträchtigungen behaftet und daher a priori stark eingeschränkt.

Die organoleptisch ungünstig bewerteten Eigenschaften des Hoherhitzungsgeschmackes im Zusammenhang mit Maillard-Reaktionen treten im Fleischsaft deutlicher und gegenüber dem Feststoffanteil auch früher hervor (73). Bei Erhitzung von Muskelfleisch (*M. longissimus dorsi*) fanden WIRTH und LEISTNER keine Abhängigkeit der Konsistenz, des Aromas und der Saftigkeit von der Dauer der vorherigen Lagerung (Abhängigkeitstemperatur 0 bis 20° C) bei Erhitzungstemperaturen, die im Bereich 120 bis 130° C lagen. Differenzierungen unter Einbeziehung des schlachtfrischen Fleisches wurden dabei nicht durchgeführt. Dennoch wurde die Tendenz festgestellt, daß bei

kürzerer Reifezeit (1 bis 3 Tage) die Optima der Beurteilungskriterien bei etwas höheren Temperaturen als bei länger gereiftem Fleisch lagen. Bei der Überprüfung des Fleisches von älteren Schweinen (24 bis 36 Monate) war dies besonders deutlich. Nach längerer Reifezeit war das Optimum schon zwischen 90 und 100° C, bei kürzerer Reifezeit erst zwischen 100 und 110° C erreicht (73).

2.3.3. Chemisch

Einige chemische Verfahren zur Begrenzung von Maillard-Reaktionen bei Trockeneiprodukten beruhen auf Verdrängung von Luft-sauerstoff durch Stickstoff oder Kohlendioxyd. Dabei spielt auch niedriger Wassergehalt eine wesentliche Rolle. Genaue Kenntnisse über den Inhibierungsmechanismus liegen nicht vor (27).

Ein weiteres chemisches Verfahren ist die Glucosevergärung für die Lagerfähigmachung von Trockeneipulver.

Ferner ist der Einsatz von Formaldehyd und Bisulfit zu erwähnen, der jedoch für Fleischerzeugnisse aus lebensmittelrechtlichen Gründen ausscheidet (48).

Bei Fleisch könnten Kohlenhydrate auch osmotisch ausgelaugt werden. Gleichzeitiger Verlust an Myoglobin und dgl. wären nicht zu vermeiden (27).

Die Senkung des pH-Wertes unter das Reaktionsoptimum von pH 7 - 9 ist eine weitere, ebenfalls mit Teilerfolgen verbundene Möglichkeit.

Bei Gemüse und Obst ist die Behandlung mit SO₂ das einzige befriedigende Verfahren, dessen Wirksamkeit durch den allmählichen Lagerverlust an SO₂ allerdings zeitlich begrenzt ist (27).

3. Eigene Untersuchungen

Problemstellung und Einführung

Abgesehen von temporären, marktregulierenden Verordnungen seitens der EG, scheitert das Bestreben mancher Viehüberschußländer, Fleisch devisenbringend zu exportieren, meist daran, daß für Verarbeitungszwecke bisher nur rohes Fleisch in nennenswerten Mengen abzusetzen ist und daß aus den in Frage kommenden Ländern aus seuchenpolizeilichen Gründen vielfach kein rohes Fleisch eingeführt werden darf. Bezüglich der Bundesrepublik Deutschland steht der Einfuhr von frischem oder gefrorenem Fleisch von Klauentieren aus bestimmten Ländern vor allem die Klauentiere-Einfuhr-VO i.d.F. vom 30.8.1972 (BGBl. I S. 1593) und 12.12.1973 (BGBl. I S. 1907) entgegen, weil gemäß § 7(1) dieser VO eine veterinärpolizeiliche Genehmigung notwendig wäre, die jedoch wegen der Gefahr der Einschleppung von Tierseuchen (insbesondere Maul- und Klauenseuche sowie Rinderpest) versagt wird. Eine entscheidende Verbesserung der bestehenden Seuchensituation ist meist weder kurz- noch mittelfristig zu realisieren, und zwar auch wegen der derzeit undurchführbaren Integration der Wildbestände in ein umfassendes Seuchenbekämpfungsprogramm.

Eine viehseuchenpolizeiliche Genehmigung zur Einfuhr von Fleisch von Klauentieren ist nach Abs. 3 von § 7 der genannten VO dann nicht erforderlich, wenn das Fleisch in luftdicht verschlossenen Behältnissen (ausweislich einer amtlichen Bescheinigung) "durch Erhitzen auf über 100° C haltbar gemacht worden ist". Die für

eine derartige Behandlung des Fleisches in Frage kommenden Verarbeitungsbetriebe müssen gemäß § 12 a (5) und § 12 c (1) des Fleischbeschaugesetzes für den Export von Fleisch in die BRD ausdrücklich anerkannt sein; die oberste Veterinärbehörde des Versandlandes muß dazu vorher bestätigt haben, daß die in Frage kommenden Betriebe den hygienischen Mindestanforderungen der Anlage 1 der Mindestanforderungen-VO vom 23.7.1965 (BGBl. I S. 631) i.d.F. vom 18.12.1973 (BGBl. I 1974, S. 28) genügen.

Es besteht also seit langem, wenn auch nur theoretisch, die Möglichkeit, in viehrefreien, viehseuchenpolizeilich jedoch kritischen Ländern, hochoverhitzte Fleischfertigprodukte herzustellen und diese dann zu exportieren. Es zeigte sich allerdings, daß die in Frage kommenden Länder nicht in der Lage sind, Fleischerzeugnisse in beachtlichem Umfange so herzustellen, daß sie von den Konsumenten der Importländer akzeptiert werden. Eine Ausnahme ist Corned beef, für das jedoch der Absatzmarkt seit Jahren gesättigt ist. Corned beef ist auch für eine Umarbeitung als quasi Halbfabrikat für Fleischerzeugnisse schlecht geeignet, vor allem wegen seines durchdringenden Eigengeschmacks, der gelegentlich auch bittere Komponenten enthält. Vor allem südamerikanische Unternehmen versuchten, ungepökelt Rindfleisch in Folien zu pasteurisieren und dann gefroren als Halbfabrikat ("Cooked Meat") in den USA und in Europa abzusetzen. Dieser Verfahrensweg hatte jedoch wenig Erfolg, da für solches Fleisch nur sehr beschränkte Weiterverwendungsmöglichkeiten bestehen. Selbst für den Einsatz als Vorprodukt für Küchengerichte ist es nur be-

dingt geeignet, da infolge von Gefrierbelastung und Mehrfach-
erhitzung, wie sie für Fertiggerichte typisch sind, unvermeid-
lich Mängel im Genußwert (Trockenheit, faseriger Zerfall, ge-
schmackliche Auslaugung usw.) auftreten. Die anteilige Weiter-
verarbeitung von Cooked Meat in Fleischerzeugnissen ist wegen
des unansehnlichen grauen Farbtons und der prägenden Koch-
fleischaromakomponenten nur in ganz bescheidenem Maße möglich.
Daneben ist der obligatorische Gefrierzwang stark kostenbe-
lastend. In der Grundtendenz wies die Herstellung pasteurisi-
erter, umgeröteter Produkte den richtigen Verfahrensweg.
Da allerdings in Entwicklungsländern die Sicherung von Kühl-
ketten nicht nur sehr schwierig, sondern auch außerordentlich
kostenintensiv ist, und insofern die Herstellung kühlbedürfti-
ger Erzeugnisse derzeit in der Regel unreal wäre, stellte sich
die Frage, ob es gelingt, ungekühlt oder nur bei mäßiger Kühlung
lagerfähige und gepökelte Halbfabrikate ohne den für hocho-
hitze Fleischerzeugnisse typischen Bittergeschmack herzu-
stellen. Die Kerntemperaturen sollten auf jeden Fall über 100° C
betragen.

In einer Reihe von großtechnischen Versuchen und in Modell-
versuchen sollte überprüft werden, ob und inwieweit einer
Bitterstoffentstehung zu steuern ist. Danach sollten diese
Halbfabrikate auf Weiterverarbeitungsmöglichkeit überprüft
werden.

3.1. Praktische Vorversuche zur Frage, ob die für die Bitterstoffbildung verantwortlichen Substanzen vor der Sterilisation separiert werden können

Versuchsanordnung und Materialbehandlung

Fleisch von Rindervordervierteln (8 - 10 Jahre alte weibliche Tiere) wurde ein bis zwei Tage post mortem entbeint, weitgehend von sichtbarem Fett befreit, entseht und in Goulaschwürfelgröße (ca. 3 x 3 x 4 cm) geschnitten. Es wurden zwei Chargen angefertigt. Zur Umrötung wurden pro kg Fleisch 0,01 % Natriumnitrit (Charge 1) oder 2 % Nitritpökelsalz (Charge 2) und 0,1 % Natriumascorbat (Chargen 1 und 2) zugesetzt. Zur Beschleunigung der Umrötung wurde das Fleisch je eine Minute bei 690 torr nach Zugabe des Natriumnitrits bzw. des Nitritpökelsalzes und nach Zusatz des Natriumascorbates gemischt. Die Vacuummassage sollte das Vordringen des Nitrits in die zentralen Zonen der Fleischpartikel zeitlich verkürzen. Ebenfalls zur Beschleunigung des Umrötungsprozesses diente ein anschließendes einstündiges Temperieren des Fleisches in einer Wasserdampf-atmosphäre bei 50° C. Danach wurde in Wasser 20 Minuten bei 70° C erhitzt und zur Entfernung oberflächlich haftender Eiweißkoagulate mit heißem Wasser geduscht; eine Abtropfzeit von 15 Minuten beendete diesen Verfahrensschritt.

Das vorgekochte Material wurde in ca. 40 cm lange, weitestgehend luft- und wasserdampfundurchlässige, sterilisierbare Polyäthylenfolienschläuche mit Kal. 120 mm mittels eines Vacuumfüllers gefüllt, da aus Kostengründen eine Anwendung von Konservendosen nicht in Betracht gezogen werden konnte.

Die gefüllten und abgeklippten Schläuche wurden bis zu einer Kerntemperatur von 100°C im Autoklaven⁺⁾ erhitzt. Um Zerreißungen und Dilatationen der Hüllen zu vermeiden, erfolgte die Abkühlung der Erzeugnisse im Autoklaven unter Gegendruck.

Ergebnisse

Die gravimetrische Überprüfung ergab, daß in keinem Falle Substanzverluste erfolgt sind. Bei Charge 1 (0,01 % Natriumnitritzusatz) hatte sich durchschnittlich 24,75 % Fleischsaft abgesetzt, bei Charge 2 (2 % Nitritpökelsalzzusatz) durchschnittlich 14,6 %. Beim vorausgegangenen Blanchieren hatte Charge 1 nur 6,8 %, Charge 2 15,9 % verloren, so daß Charge 1 insgesamt 31,55 %, Charge 2 30,50 % verloren hatte.

Äußerlich waren partiell bis linsengroße Fettpartikel zu erkennen; die Oberflächen waren uneben. Die Fleischwürfel waren bei beiden Chargen zu einer Einheit zusammengefügt, hatten untereinander aber keine feste koagulationsbedingte Verbindung.

Im Schnitt zeigten sich helle pökelrote Fleischstücke, die bei Charge 2 ausnahmslos bis zum Zentrum, bei Charge 1 mit Ausnahme einiger etwas größerer Stücke, deren Kern noch eine graurote Farbe aufwies, umgerötet waren. Die Konsistenz der Fleischwürfel war festelastisch, im Biß waren sie eher etwas hart. Trotz des erheblichen Fleischsaftabsatzes erschienen die Erzeugnisse nicht trocken.

+) Autoklav "Korimat" der Fa. Lutz KG

Geruchlich traten keine auffälligen Komponenten in Erscheinung. Bei Charge 2 war schwaches Pökelaroma vorhanden, das auch geschmacklich etwas hervortrat. Brennerige Komponenten traten nur in ganz geringem Umfang auf. Offenbar war beim Blanchieren doch ein Teil der für die Bitterstoffbildung verantwortlichen Substanzen entfernt worden.

3.2. Praktischer Vorversuch zur Frage, ob der Fleischsaft während des Sterilisierens innerhalb des Behältnisses abgesondert werden kann

Versuchsanordnung und Materialbehandlung

Das Fleisch einer Rinderhälfte (10 Jahre alte Kuh) wurde vier Tage post mortem entbeint, weitgehend von Fett befreit und entseht. Nach Mischung wurde das Fleisch im Wolf mit einer Vorschneider-Messer-Vorschneider-Kombination in ca. kirschgroße Partikel zerkleinert. Nach Zusatz von 3 % Nitritpökelsalz erfolgte 20-minütiges Vacuummischen bei 690 torr. Das so vorbehandelte Material wurde über einen Vacuumfüller in ca. 60 cm lange Polyäthylendärme mit Kal. 80 mm oder 120 mm gefüllt. Zur sterilen Entfernung des beim späteren Erhitzen austretenden Fleischsaftes wurden die abgeklippten Därme nur zur Hälfte gefüllt, der ungefüllte Teil des Darmes durch einen Metallring von ca. 2 cm Innendurchmesser gezogen, dieser am gefüllten Ende fixiert und der Darm am äußersten Ende des ungefüllten Teils abgeklippt. Die Därme wurden hängend autoklaviert, und zwar so, daß der gefüllte Teil des Darmes oben war. Austretender Fleischsaft sowie Fett konnten durch den

Isthmus am Ring kontinuierlich in den Leerteil abfließen. Die Gewichtszunahme im unteren Teil sicherte ein enges Anliegen des Darmes am oberen, fleischgefüllten Segment. Nach Beendigung des Erhitzungsverfahrens konnte das hocheerhitzte Fleisch mittels eines Klipps steril vom Fleischsaft abgetrennt werden.

Die Erhitzung von Proben in Kal. 80 mm oder Kal. 120 mm erfolgte wegen der unterschiedlichen Erhitzungszeiten in zwei Autoklaven nach der oben beschriebenen Beschickungsmethode. Zur Sicherung einer vollständigen Umrötung wurde zunächst 30 Minuten bei 50°C , danach weitere 30 Minuten bei 70°C erhitzt (Autoklaventemperaturen!). Dann wurden drei unterschiedliche Wege beschritten:

Bei Verfahren 1 wurde die Temperatur im Autoklaven jede 30 Minuten um 5°C , bei Verfahren 2 jede 30 Minuten um 10°C bis auf 100°C erhöht. Nach dem Erreichen einer Kerntemperatur von 100°C wurde diese für eine Minute gehalten. Bei Verfahren 3 wurde nach der Umrötungsphase sofort auf 110°C eingestellt, der bis zum Erreichen der Kerntemperatur von 110°C vorhandene F-Wert durch Additionsmethode ermittelt und die Temperatur von 110°C bis zu einem End-F-Wert von ca. 18,4 gehalten.

Die Abkühlung erfolgte bei den drei Verfahren wieder unter Gegendruck (1,5 atü) mit kaltem Leitungswasser. Nach der Literatur wäre ein Gegendruck von 2,0 - 2,2 atü besser gewesen. TÜV-Sicherheitsbestimmungen haben diesen Druck ausgeschlossen. 1,5 atü waren jedoch ausreichend. Nach dem Absinken der Kerntemperatur auf 90°C wurden die Erzeugnisse aus dem Autoklaven genommen, auf Gewichtskonstanz überprüft und danach auf $+ 2^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt.

Ergebnisse

Die gravimetrische Überprüfung ergab, daß in keinem Falle Substanzverluste erfolgt sind.

Für den Fleischsaftabsatz wurden folgende durchschnittlichen Werte ermittelt:

Kal.	Verfahren 1 bei Kerntemperatur 100° C	Verfahren 2 bei Kerntemperatur 100° C	Verfahren 3 bei Kerntemperatur 110° C
80 mm	29,6 %	32,4 %	34,9 %
120 mm	31,2 %	32,8 %	35,3 %

Der Fleischsaft wurde wie folgt organoleptisch beurteilt:

Erhitzungs- verfahren	Farbe	Geruch	Geschmack
bei Kal. 80 mm:			
1	hell bernsteinfarben	bouillonartig	bouillonartig
2	hell bernsteinfarben	bouillonartig	bouillonartig
3	dunkel bernsteinfarben	bouillonartig	bouillonartig mit saucenartiger Komponente, etwas herb
bei Kal. 120 mm:			
1	bernsteinfarben mit deutlichem Brauntön	bouillonartig	bouillonartig mit leicht bitterer Komponente
2	bernsteinfarben mit leichtem Brauntön	bouillonartig	bouillonartig mit schwach saucenartiger Komponente
3	dunkel bernsteinfarben	bouillonartig, sehr intensiv	saucenartig bitter brennerig

Organoleptische Beurteilung der Halbfabrikate:

- a) Produkte mit Kal. 80 mm, auf eine Kerntemperatur von 100° C erhitzt (Produkte der Versuchsreihen 1 und 2 waren gleich):

Die Hüllen lagen eng am Füllgut auf; vereinzelt waren lins- bis bohngroße Bezirke abgesetzten Fettes unter der Hülle zu erkennen. Äußerlich dunkel, pökelrot, im Schnittbild kräftig pökelrote Fleischstücke, von etwas hellerer Bindemasse umgeben. Der Zusammenhalt der Erzeugnisse erinnerte an "Deutsches Corned beef". Im Geruch war frisches Pökelaroma vorherrschend. Der Biß war von fester, etwas trockener Konsistenz. Im Geschmack dominierte kräftiges Pökelaroma mit corned-beef-artiger Komponente; bitter schmeckende Komponenten fehlten völlig.

- b) Produkte mit Kal. 120 mm der gleichen Versuchsreihen:

Nur im Geschmack unterschiedlich. Zwar lag auch hier ausgeprägtes Pökelaroma vor, die corned-beef-artige Komponente war jedoch deutlicher und auch leicht bitterer Geschmack wahrnehmbar.

- c) Produkte mit Kal. 80 mm; hergestellt nach Versuchsanordnung 3 (Kerntemperatur 110° C; F-Wert ca. 18,4):

Hinsichtlich Sitz der Hülle und Fettabsatz gegenüber Versuchsanordnung 1 und 2 keine Unterschiede. An der Oberfläche dunkles Pökelrot mit Braunton, im Schnitt nur kräftig pökelrot. Auffallend war der schlechte Zusammenhalt der einzelnen Partikel. Das Produkt war auch trockener. Geruchlich traten schwach-corned-beef-artige und brennerige Komponenten in Erscheinung. Im Biß

war das Erzeugnis weich, fast zum Zerfall neigend. Geschmacklich dominierte eine corned-beef-artige Komponente; leicht brenneriger Nachgeschmack.

d) Produkte mit Kal. 120 mm; hergestellt nach Versuchsanordnung 3 (Kerntemperatur 110°C ; F-Wert ca. 18,4):

Zu den Produkten c) hinsichtlich Sitz der Hülle, Fettabsatz sowie Farbe und Schnittbild keine Unterschiede. Im Geruch dominierte eine Corned-beef-Komponente mit deutlich brenneriger Komponente. Im Biß noch erheblich weicher als Produkte c). Geschmacklich ausgeprägtes corned-beef-artiges Aroma, daneben unangenehme brennerige Komponente.

Folgerungen aus den beiden praktischen Vorversuchen

(3.1. und 3.2.)

Da in Entwicklungsländern kaum Gefrier- und Kühlmöglichkeiten gesichert werden können und die Sicherung von Kühlketten mit enormen Kosten verbunden wäre, muß die Herstellung kühlbedürftiger Halbfabrikate vor allem für küstenferne Gebiete derzeit noch als unreal angesehen werden.

Die Vorversuche mit Kerntemperaturen von 100°C sollten a priori nur Hinweise liefern für optimale Materialbehandlung (Zerkleinerung, Umrötung usw.). Es hat sich gezeigt, daß durch vorausgehendes Blanchieren und Fleischsaftseparation während des Sterilisierens Stoffe entfernt werden können, welche für die Entwicklung des bitteren Geschmacks verantwortlich sind.

Die Vorversuche, die zu tropenfesten Produkten mit einem F-Wert von ca. 18,4 führten, zeigten vor allem, daß die Verwendung eines kleineren Darmkalibers (80 mm) zu akzeptableren Erzeugnissen führt als der Einsatz von Hüllen mit Kal. 120 mm; die thermische Gesamtbelastung ist hierbei eben erheblich niedriger. Wegen des ausgeprägten Bittergeschmackes waren jedoch auch die Halbfabrikate in Hüllen mit Kal. 80 mm für eine Weiterverarbeitung nicht geeignet.

3.3. Modellversuche zur Klärung der Frage, ob bei Verwendung von schlachtfrischem Fleisch die Gefahr des Auftretens von Bitterstoffen geringer ist als bei Verwendung von gereiftem Fleisch

Da in schlachtwarmem Fleisch - im Unterschied zu gereiftem - die potentiellen Reaktionspartner der Maillard-Reaktion einerseits wie die Kohlenhydrate noch überwiegend als Glykogen oder in Verbindung mit organischen Phosphaten vorliegen, also nicht in dem Maß wie später zur Verfügung stehen dürften, und andererseits freie Aminosäuren nur in geringem Umfang vorhanden sind, sollten in einem Hoherhitzungsversuch schlachtwarmes und gereiftes Fleisch verglichen werden, inwieweit Unterschiede bezüglich bitterer Geschmackskomponenten auftreten.

Versuchsmaterial

Das Fleisch stammte von 22 Bullen der Höhenfleckviehrasse mit einem Durchschnittsgewicht von ca. 550 kg aus dem gleichen Betrieb. Die Tiere kamen ausgeruht zur Schlachtung.

Die Fleischentnahme erfolgte jeweils unmittelbar nach Beendigung der Fleischschau, d.h. ca. 20 Minuten nach Tötung der Tiere, und zwar wurde der M. diaphragma ausgewählt, weil er für Modellversuche ausreichend war und preiswert erworben werden konnte, da der übrige Schlachttierkörper unversehrt blieb. Die Tatsache, daß dieser Muskel auch bei Ruhigstellung des Tieres in gewissem Umfang beansprucht wird, war als Merkposten notiert für den Fall, daß sich zwischem dem schlachtwarmen und dem gereiften Material keine signifikanten Unterschiede ergeben, weil

es dann notwendig gewesen wäre, gleiche Versuche noch mit einem anderen Muskel anzustellen.

Verpackungsmaterial

Für die Durchführung der Modellversuche wurden 20 ml Glasampullen mit einem Durchmesser von 20 mm, also einer effektiven Wärmeleitungsstrecke von nur 10 mm, verwendet. 18 bis 24 g Fleisch wurden mittels eines Glasstabes unter gelegentlichem Schütteln in den Ampullen dicht verpackt. Der Ampullenhals wurde mittels Q-tips von noch vorhandenen Fleischresten gereinigt und über einer Gasflamme zugeschmolzen.

Probenplan

Von folgenden Proben wurden Wasser, Asche, Rohprotein, Nitrit und Nitrat sowie verfügbares Lysin bestimmt.

Kontrolle:

Schlachtwarmes Fleisch ohne Zusätze, schlachtwarm tiefgefroren.

- a) Schlachtwarmes Fleisch ohne Zusätze, 3 Stunden p. m. erhitzt, bis zu
 1. F-Wert ca. 20
 2. F-Wert ca. 40
- b) Schlachtwarmes Fleisch mit 2 % Nitritpökelsalz, 3 Stunden p. m. erhitzt, bis zu
 1. F-Wert ca. 20
 2. F-Wert ca. 40
- c) Schlachtwarmes Fleisch mit 4,5 % Nitritpökelsalz, 3 Stunden p. m. erhitzt, bis zu
 1. F-Wert ca. 20
 2. F-Wert ca. 40
- d) Schlachtwarmes Fleisch mit 2 % Kochsalz, 3 Stunden p. m. erhitzt, bis zu
 1. F-Wert ca. 20
 2. F-Wert ca. 40

- e) Gereiftes Fleisch ohne Zusätze, 72 Stunden p. m. erhitzt, bis zu
 1. F-Wert ca. 20
 2. F-Wert ca. 40
- f) Gereiftes Fleisch mit 2 % Nitritpökelsalz, 72 Stunden p. m. erhitzt, bis zu
 1. F-Wert ca. 20
 2. F-Wert ca. 40
- g) Gereiftes Fleisch mit 4,5 % Nitritpökelsalz, 72 Stunden p. m. erhitzt, bis zu
 1. F-Wert ca. 20
 2. F-Wert ca. 40
- h) Gereiftes Fleisch mit 2 % Kochsalz, 72 Stunden p. m. erhitzt, bis zu
 1. F-Wert ca. 20
 2. F-Wert ca. 40.

Die Proben d) und h) wurden nur bei einem Teil des Untersuchungsgutes angefertigt, um überprüfen zu können, inwieweit Nitrit die Rate an verfügbarem Lysin beeinflusst.

Fleischvorbereitung

Schlachtwarmes Fleisch wurde unverzüglich weitestgehend von Fett und Sehnen befreit und im Wolf mittels einer 3 mm Scheibe zerkleinert. Danach wurde der pH-Wert gemessen. Proben, die erst 72 Stunden p. m. erhitzt werden sollten, wurden bei + 2° C so gelagert, daß Wasserverluste weitestgehend vermieden wurden. Nach Zusatz der ggf. vorgesehenen Salzmenge wurde das Probenmaterial in die Ampullen gefüllt, anschließend das Gesamtgewicht der Ampullen festgestellt.

Erhitzungs- und Kühlungsbedingungen

Die Proben wurden in einem modifizierten Reagenzglasständer fixiert und so in ein Wasserbad verbracht, daß sie vollständig mit Wasser bedeckt waren. Die Erhitzung wurde im Autoklav⁺)

⁺) Korimat der Fa. Lutz KG

durchgeführt. Zunächst wurde mit 30 Minuten bei 50° C "gefahren", um bei den nitritpökelsalzhaltigen Proben die Umrötung zu sichern. Danach wurde auf 121° C erhöht. 20 und 40 Minuten wurden 121° C im Ampullenzentrum gehalten. Die Abkühlung erfolgte unter Gegendruck von 1,5 bis 1,8 atü mit fließendem Leitungswasser. Die Ampullen wurden dann von abgelagerten Kalkresten gereinigt und ihr Gewicht überprüft. (In einem Orientierungsversuch wurde auch ohne Gegendruck abgekühlt. Es zeigte sich, daß dies ohne Zerstörung der Ampullen möglich ist. Offenbar kühlen sich interner und externer Ampullenraum nahezu zeitgleich ab.)

Analysenvorbereitung des Probenmaterials

Der ausgetretene Fleischsaft wurde gravimetrisch bestimmt und dann wieder mit der Festphase vermischt. Die Reintegration des Fleischsaftes war notwendig, da sich in der flüssigen Phase teilweise Bindegewebeisweiß befindet, das nahezu lysinfrei ist und bei dessen Vernachlässigung in der Feststoffphase, bezogen auf den Rohproteingehalt, relativ zu hohe Gehalte an verfügbarem Lysin gefunden würden. Außerdem könnten in der Flüssigphase Bitterstoffe angereichert sein. Eine konventionelle Trocknung im Trockenschrank war wegen der dort herrschenden Temperaturen und den dabei unvermeidbaren Verlusten an verfügbarem Lysin nicht möglich. Statt dessen wurde lyophilisiert. Nach Lyophilisierung wurden die Proben noch in einem abgedunkelten Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz nachgetrocknet. (In einer zusätzlichen Versuchsreihe zeigte sich, daß diese Methode gegenüber der konventionellen im Trockenschrank gleiche oder bis zu 0,5 % höhere Werte für Wasser lieferte.) Nach Trocknung wurde das Analysenmaterial feinstzerkleinert und in luftdichten, lichtgeschützten Gläsern gekühlt gelagert.

Bestimmung von dinitrofluorbenzol-verfügbarem Lysin

Über die Erfassung des verfügbaren Lysins sollte das Auftreten der Maillard-Reaktion objektiviert werden.

Methodik (modifiziert nach Otte -52-)

Zur Vermeidung zusätzlicher, lagerungsbedingter Lysinverluste wurde die Bestimmung verfügbaren Lysins an den Beginn des Untersuchungsplanes gestellt.

Benötigte Reagenzien und Geräte

- I. : Natriumbicarbonat, 8 %ige wäßrige Lösung
- II. : Dinitrofluorbenzol (DNFB)
(Arbeitshinweis: Für den Umgang mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol empfiehlt sich die Verwendung von Saugpipette und Schutzhandschuhen)
- III : Methanol, reinst
- IV : Salzsäure, schwermettallfrei; konzentriert, 7,75 n und 1 n
- V : Natronlauge, 2 n
- VI : Phenolphthalein
- VII : Pufferlösung pH 8,5 ± 0,2
(Zu 19 Teilen einer 8 %igen wäßrigen Lösung von NaHCO_3 wird 1 Teil einer 8 %igen wäßrigen Lösung Na_2HCO_3 gegeben. Vor jeder Benutzung ist der pH-Wert zu überprüfen; die Aufbewahrungszeit, auch gekühlt, sollte eine Woche nicht übersteigen)
- VIII : Chlorkohlensäuremethylester
(Entnahme unter dem Abzug!)
- IX : Diäthyläther, peroxydfrei
(Im Rahmen der Versuche ergab sich, daß ein 10 %iger Zusatz eines Gemisches aus 5 %iger wäßriger Kalilauge und 10 %iger wäßriger Ferrosulfatlösung zur Entfernung der Peroxyde ausreicht. Parallel dazu wurde Diäthyläther auch über metallischem Natrium (durch eine Natriumpresse zerkleinert) aufbewahrt. Es zeigte sich, daß beide Methoden im Rahmen der Arbeit ausreichend waren.)

- X : Rundstehkolben mit Schliff 250 ml
- XI : Rückflußkühler (mit passendem Schliff zu den Rundstehkolben)
- XII : Pipetten (0,1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 30 ml)
- XIII : Reagenzgläser mit Schliff 20 ml
- XIV : Papierfilter (u.a. Weißbandfilter Nr. 589²)
- XV : Schüttelapparatur oder magnetisch betriebene Rühranlage
- XVI : Photometer
- XVII : pH-Meter

Arbeitsvorschrift

Bei allen Analysen wurden Doppelbestimmungen durchgeführt.

250 mg des nach Gefriertrocknung fein gemahlten Probenmaterials werden in einen Rundstehkolben (250 ml) eingewogen. Danach werden einige Glasperlen zugegeben und das Probenmaterial mit 8 ml der wäßrigen Natriumbicarbonatlösung suspendiert. Nach Ablauf von 10 Minuten werden 0,3 ml Dinitrofluorbenzol, gelöst in 12 ml Methanol, zugesetzt. Nach Einlegen eines Magnetstabes in den Kolben wird das Untersuchungsgut zwei Stunden im Dunklen auf einer magnetisch betriebenen Rühranlage gerührt. Zur Rückführung anhaftender Reste von Dinitrofluorbenzol bzw. Untersuchungsmaterial vom Rührmagnet in den Kolben wird dieser nach Entnahme aus dem Kolben mit Methanol gespült.

Nach Entfernung des Methanols in einem kochenden Wasserbad fügt man 30 ml der 7,75 n HCl hinzu und hydrolysiert 17 Stunden bei Siedetemperatur am Rückflußkühler. Zur Rückführung von Kondensatresten aus dem Kühler wird dieser nach Beendigung der Hydrolyse mit ca. 100 ml destilliertem Wasser gewaschen; anschlie-

Bend wird das Hydrolysat 1 - 2 Stunden im Eisbad oder Gefrierschrank gekühlt.

Nach Filtrierung des Hydrolysates wird dieses auf 250 ml aufgefüllt, davon 25 ml entnommen und diese dann auf 100 ml aufgefüllt. Man entnimmt dem so verdünnten Hydrolysat drei Proben zu je 2 ml, wovon eine nach Zugabe von Phenolphthalein mit 2 n NaOH bis zum Umschlagpunkt titriert und dann verworfen wird. Dabei genügt ein Zählen der Tropfen. Die beiden anderen Proben werden in Reagenzgläser mit Schliff (20 ml) gegeben. Es wird dann wie folgt verfahren:

Probe 1 (in ihr wird DNFB-verfügbares Lysin gemessen)

Probe 2 (Blindwert).

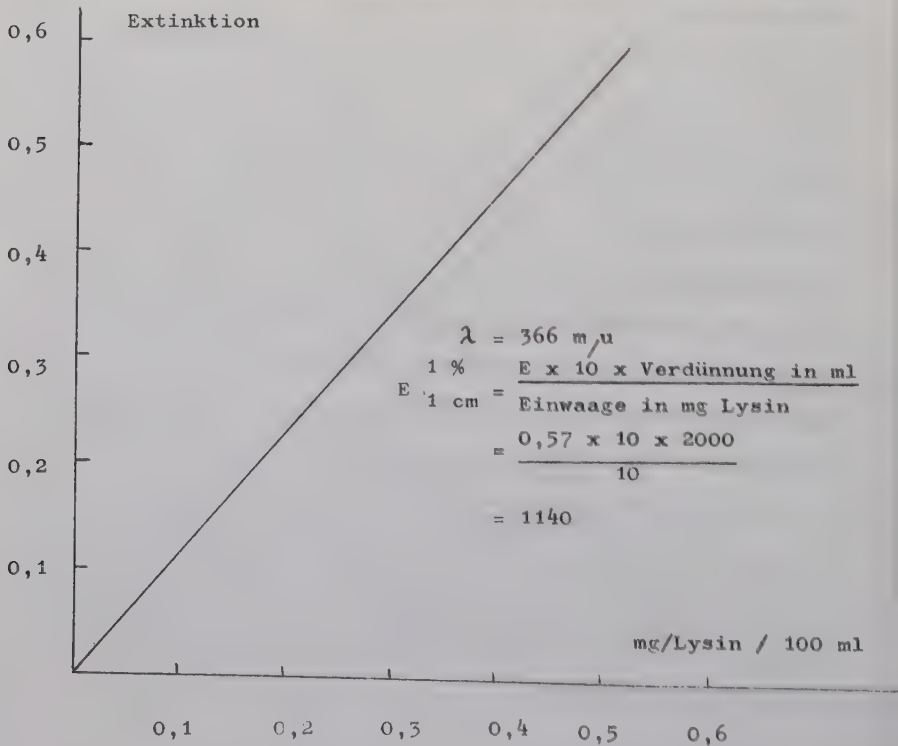
Zu Probe 2 wird die bei der Titration ermittelte Menge 2 n NaOH gegeben. Danach werden 2 ml des Bicarbonatpuffers, dann 0,05 ml Chlorkohlensäuremethylester zugesetzt und kräftig geschüttelt. Nach einer Wartezeit von 10 Minuten wird sehr vorsichtig (um ein Übersäumen zu vermeiden) mit 0,75 ml konz. HCl angesäuert.

Im nächsten Arbeitsgang werden Probe 1 und Probe 2 mehrmals mit 5 ml peroxydfreiem Diäthyläther ausgeschüttelt (mindestens 3 x). Die in Probe 1 farblose, in Probe 2 zunächst gelbe, später ebenfalls farblose Ätherschicht wird mittels einer Saugpipette abgehebert, der noch verbliebene Ätherrest im warmen Wasserbad abgedampft. Nach Abkühlung werden Probe 1 1 n HCl und Probe 2 Wasser bis zur 10-ml-Markierung zugesetzt. Vor der Messung im Photometer werden die Proben nochmals leicht geschüttelt. Probe 1 wird bei einer Wellenlänge von 366 m μ gegen Probe 2 (Blindwert) gemessen.

Standardsubstanz

Als Standardsubstanz wurde das in 1 n HCl leicht lösliche ϵ -DNP-Lysinhydrochlorid verwendet. Das Molekulargewicht von ϵ -DNP-Lysinhydrochlorid beträgt 366,7. Die 50 Mikrogramm entsprechende Menge Lysin wird in 2 ml 1 n HCl gelöst. Entsprechend der Arbeitsvorschrift werden drei Proben zu je 2 ml angesetzt. Eine davon wird nach Zusatz von Phenolphthalein mit 2 n NaOH bis zum Umschlag titriert. Probe 1 (Meßprobe) und Probe 2 (Blindwert) werden wie o.a. weiterbehandelt. Bei einer Meßreihe mit 30 Proben ergab sich eine Extinktion von 0,57. Gemessen wird bei einer Wellenlänge von 366 m μ , die Schichtdicke der Glasküvette beträgt 10 mm.

Abb. 2: Eichkurve für die Bestimmung von DNFB-verfügbarem Lysin



Ergebnisse der Bestimmung verfügbaren Lysins in Fleisch, das schlachtwarm und 72 h p. m. ohne Zusätze, mit 2 % Nitritpökelsalz, 4,5 % Nitritpökelsalz und 2 % Kochsalz erhitzt wurde

In den Tabellen 10 bis 16 sind die Anteile an verfügbarem Lysin im Rohprotein und im Untersuchungsmaterial zusammengestellt. Vergleichbar sind vor allem die auf den Rohprotein-Anteil bezogenen Werte. Die prozentualen Verluste an verfügbarem Lysin sind auf den Gehalt im schlachtwarmen, unerhitzten Fleisch bezogen und in den Tabellen 17 bis 20 aufgeführt und in Abb. 3 dargestellt.

Die durchschnittlichen Verluste an verfügbarem Lysin in schlachtfrisch, ohne Zusätze erhitztem Fleisch (F-Wert ca. 20) lagen mit 4,95 % deutlich niedriger als in den entsprechenden, 72 h p. m. erhitzten Proben, die Werte von 16,59 % aufwiesen. Entsprechende Proben, die bis zu einem F-Wert von ca. 40 erhitzt wurden, wiesen bei schlachtfrisch erhitztem Fleisch durchschnittliche Verluste von 7,15 % auf. Die Verluste der 72 h p. m. erhitzten Proben betrugen durchschnittlich 24,37 % und lagen damit signifikant höher.

Bei den Proben mit 2 % Nitritpökelsalz betrugen die Verluste im Falle der Erhitzung bis zu F-Wert ca. 20 schlachtfrisch nur 8,39 %, 72 h p. m. 20,48 %, bei Erhitzung bis zu F-Wert ca. 40 schlachtfrisch 10,61 %, 72 h p. m. 30,16 %.

Bei den Proben mit 4,5 % Nitritpökelsalz betrugen die Verluste im Falle der Erhitzung bis zu F-Wert ca. 20 schlachtfrisch 11,98 %, 72 h p. m. 24,17 %, beim Erhitzen bis zu F-Wert ca. 40 schlachtfrisch 14,25 %, 72 h p. m. 34,80 %.

Chargen ohne Zusätze und Chargen mit 2 % Kochsalzzusatz hatten etwa gleiche, Chargen mit 2 % Nitritpökelsalz etwas höhere Verluste, und zwar sowohl bei F-Wert ca. 20 als auch bei F-Wert ca. 40. Bei den Chargen mit 2 % Nitritpökelsalz waren die Verluste an verfügbarem Lysin geringer als bei den Chargen mit 4,5 %.

pH-Verlauf

Die pH-Werte des schlachtfrisch sowie des 72 h p. m. erhitzten Fleisches sind in den Tabellen 21 und 22 aufgeführt. Die Werte bei schlachtfrischem Fleisch lagen vor der Erhitzung um 6,0, bei Fleisch, das 72 h p. m. verarbeitet wurde, um 5,6. Bei Chargen mit 2 und 4,5 % Nitritpökelsalzzusatz traten gegenüber den Chargen ohne Zusatz keine pH-Änderungen auf.

Tabelle 10: Schlachtwarmes Fleisch ohne Zusätze (Kontrolle)

Probe Nr.	% Wasser	% Asche	% Rohprotein	% verfügbares Lysin im Rohprotein	mg verfügbares Lysin in 100 g Ma- terial	F-Wert ca.
1	73,5	1,2	18,5	8,4	1562,4	20
2	74,3	1,1	19,1	8,7	1660,5	20
3	74,3	1,0	18,1	8,3	1505,1	20
4	74,3	1,0	18,5	8,2	1517,9	20
5	72,8	-	17,6	8,4	1474,8	20
6	73,8	1,1	19,2	8,0	1538,4	20
7	75,7	1,0	18,1	8,4	1531,0	20
8	72,4	1,0	17,7	8,3	1463,8	40
9	73,5	1,0	18,7	7,8	1465,9	40
10	74,4	1,0	18,2	8,7	1585,4	40
11	74,6	1,0	18,5	8,1	1503,2	40
12	74,6	1,1	18,4	7,9	1444,3	40
13	74,5	1,0	18,7	8,7	1627,4	40
14	74,1	0,9	18,1	8,2	1488,5	40
15	74,6	1,0	18,6	8,4	1552,7	20
16	69,4	1,1	17,4	8,5	1482,0	20
17	73,5	0,9	18,2	8,7	1579,7	40
18	71,5	1,0	17,6	8,4	1473,7	20
19	73,4	1,1	19,0	8,3	1577,6	40
20	72,9	1,1	18,1	8,7	1577,1	20
21	72,8	1,0	18,1	8,5	1542,3	20
22	72,9	-	17,8	8,3	1481,3	20

Tabelle 11: Schlachtwarm, ohne Zusätze erhitztes Fleisch
(Proben der a)-Serie)

Probe Nr.	% Wasser	% Asche	% Rohprotein	% verfügbares Lysin im Rohprotein	mg verfügbares Lysin in 100 g Ma- terial	F-Wert ca.
1	73,2	1,1	18,9	8,0	1502,6	20
2	73,7	1,1	19,3	8,1	1566,2	20
3	73,8	1,3	18,2	8,0	1459,8	20
4	74,2	1,4	19,2	7,9	1517,5	20
5	72,3	1,1	17,7	8,0	1421,5	20
6	72,2	1,2	20,3	7,5	1525,2	20
7	74,3	1,0	19,8	8,1	1603,2	20
8	73,0	1,4	18,1	8,0	1444,0	40
9	73,3	1,3	19,3	7,1	1374,0	40
10	74,5	1,1	19,0	7,8	1479,6	40
11	72,8	0,8	19,3	7,3	1408,5	40
12	74,7	1,0	18,6	7,2	1343,8	40
13	73,8	-	19,0	8,2	1550,0	40
14	72,7	-	18,8	7,9	1478,0	40
15	74,9	-	20,2	8,1	1627,3	20
16	70,1	0,7	18,2	8,2	1488,6	20
17	73,8	1,0	18,4	8,1	1499,2	40
18	73,7	1,0	17,7	7,9	1388,9	20
19	72,9	1,1	18,9	7,8	1463,3	40
20	73,3	1,4	18,1	8,0	1447,2	20
21	72,8	-	18,1	8,2	1479,6	20
22	72,6	-	17,5	8,0	1403,9	20

Tabelle 12: Schlachtwarm mit 2 % Nitritpökelsalz versetztes und dann
erhitztes Fleisch (Proben der b)-Serie)

Probe Nr.	% Wasser	% Asche	% Rohprotein	% verfügbares Lysin im Rohprotein	mg verfügbares Lysin in 100 g Ma- terial	F-Wert ca.
1	72,1	2,9	18,3	7,6	1389,0	20
2	73,9	3,0	17,7	7,9	1389,3	20
3	72,4	-	17,7	7,9	1397,5	20
4	73,2	2,7	18,6	7,5	1391,3	20
5	70,6	3,0	18,2	7,5	1364,9	20
6	71,1	2,9	19,4	7,5	1445,5	20
7	74,9	2,8	17,6	7,5	1321,6	20
8	72,2	2,7	18,0	7,7	1388,7	40
9	73,1	2,9	18,2	6,8	1242,2	40
10	71,8	3,0	18,6	7,6	1405,2	40
11	71,6	2,8	18,6	7,1	1329,2	40
12	74,0	2,5	17,5	7,0	1224,8	40
13	72,8	3,0	18,3	7,9	1446,5	40
14	71,3	2,9	17,8	7,6	1360,1	40
15	70,8	-	17,5	7,8	1367,0	20
16	70,3	2,4	18,0	7,9	1421,9	20
17	73,5	2,6	18,6	7,7	1423,0	40
18	71,7	-	17,2	7,7	1317,4	20
19	71,0	2,9	18,5	7,4	1363,2	40
20	72,5	2,1	17,9	7,9	1411,7	20
21	72,4	2,5	18,0	7,9	1424,3	20
22	72,5	-	17,6	7,7	1346,0	20

Tabelle 13: Schlachtwarm mit 4,5 % Nitritpökelsalz versetztes und dann erhitztes Fleisch (Proben der c)-Serie)

Probe Nr.	% Wasser	% Asche	% Rohprotein	% verfügbares Lysin im Rohprotein	mg verfügbares Lysin in 100 g Ma- terial	F-Wert ca.
1	70,9	4,9	17,8	7,3	1295,5	20
2	72,4	4,9	17,8	7,4	1306,6	20
3	69,8	5,0	17,7	7,6	1348,8	20
4	70,4	5,0	18,3	7,0	1278,5	20
5	70,0	4,5	17,5	7,3	1275,3	20
6	69,9	4,7	18,5	7,2	1324,7	20
7	72,4	-	17,1	7,4	1253,1	20
8	70,2	4,9	17,8	7,3	1301,7	40
9	71,2	4,7	17,7	6,7	1173,6	40
10	71,2	4,8	17,8	7,5	1322,6	40
11	69,7	4,9	18,4	7,1	1305,3	40
12	71,2	5,3	17,7	6,9	1215,5	40
13	71,3	4,2	18,0	7,4	1334,3	40
14	70,1	5,0	17,9	7,3	1311,1	40
15	70,9	-	17,6	7,4	1300,3	20
16	68,4	5,0	17,4	7,6	1315,9	20
17	71,5	4,8	17,6	7,3	1280,5	40
18	70,7	4,6	17,4	7,5	1233,1	20
19	69,7	4,3	18,2	6,7	1222,7	40
20	69,6	4,1	16,9	7,6	1277,6	20
21	71,2	-	17,2	7,8	1331,4	20
22	70,3	-	18,9	7,4	1254,3	20

Tabelle 14: 72 h p. m. ohne Zusätze erhitztes Fleisch
(Proben der e)-Serie)

Probe Nr.	% Wasser	% Asche	% Rohprotein	% verfügbares Lysin im Rohprotein	mg verfügbares Lysin in 100 g Ma- terial	F-Wert ca.
1	72,6	1,2	19,3	7,2	1392,4	20
2	75,3	1,4	18,0	7,2	1299,6	20
3	73,0	1,3	18,6	7,4	1371,6	20
4	73,9	1,3	19,6	7,1	1386,1	20
5	72,0	1,2	17,9	7,1	1273,3	20
6	73,6	1,2	20,1	6,7	1340,5	20
7	74,8	1,0	18,2	7,1	1293,3	20
8	72,1	1,3	19,8	7,1	1396,5	40
9	73,9	1,2	19,0	5,7	1082,3	40
10	74,0	1,2	18,9	6,2	1179,1	40
11	73,4	1,0	18,6	6,4	1188,4	40
12	74,9	1,0	18,4	6,0	1092,3	40
13	73,9	1,0	18,3	6,5	1182,0	40
14	72,9	1,0	19,0	6,3	1193,6	40
15	73,2	1,0	18,5	7,0	1291,1	20
16	71,0	1,0	18,4	7,0	1295,3	20
17	74,0	1,2	19,0	6,4	1219,5	40
18	73,5	1,1	18,0	6,8	1220,2	20
19	72,9	1,2	19,1	6,0	1138,4	40
20	72,9	1,1	18,5	6,9	1276,6	20
21	72,7	-	18,0	7,2	1302,3	20
22	73,0	1,1	18,4	6,4	1175,4	20

Tabelle 15: 72 h p. m. mit 2 % Nitritpökelsalz versetztes und dann erhitztes Fleisch (Proben der f)-Serie)

Probe Nr.	% Wasser	% Asche	% Rohprotein	% verfügbares Lysin im Rohprotein	mg verfügbares Lysin in 100 g Ma- terial	F-Wert ca.
1	72,2	2,9	18,3	7,0	1280,1	20
2	73,8	2,7	18,4	7,0	1279,4	20
3	71,6	2,9	18,3	7,0	1282,2	20
4	71,7	2,7	19,8	6,7	1328,3	20
5	71,7	1,8	17,2	6,7	1156,1	20
6	71,4	2,9	18,7	6,2	1164,2	20
7	74,1	-	17,8	6,8	1202,3	20
8	73,1	2,4	18,3	5,9	1084,7	40
9	72,9	-	17,1	5,3	905,9	40
10	74,7	2,3	17,0	6,0	1025,3	40
11	71,8	2,4	18,7	6,1	1131,4	40
12	74,3	2,6	17,8	5,5	978,0	40
13	72,8	2,7	18,2	6,3	1139,3	40
14	70,9	2,8	18,4	5,7	1052,5	40
15	72,4	2,5	17,8	6,7	1188,6	20
16	70,1	2,3	17,9	6,8	1214,4	20
17	73,9	2,7	18,0	5,8	1040,4	40
18	71,5	-	17,7	6,5	1149,2	20
19	71,2	-	18,8	5,7	1063,7	40
20	71,2	2,7	18,0	6,4	1151,3	20
21	71,8	2,7	17,7	7,0	1234,3	20
22	72,8	2,4	17,4	6,2	1081,0	20

Tabelle 16: 72 h p. m. mit 4,5 % Nitritpökelsalz versetztes und dann erhitztes Fleisch (Proben der g)-Serie)

Probe Nr.	% Wasser	% Asche	% Rohprotein	% verfügbares Lysin im Rohprotein	mg verfügbares Lysin in 100 g Ma- terial	F-Wert ca.
1	70,4	4,9	17,4	6,8	1217,1	20
2	72,9	4,7	17,5	6,6	1157,0	20
3	68,4	5,0	18,5	6,7	1232,5	20
4	70,4	4,9	18,6	6,3	1172,0	20
5	69,6	5,0	16,7	6,2	1031,1	20
6	71,5	4,6	17,7	5,9	1032,0	20
7	71,6	-	17,5	6,4	1117,6	20
8	69,8	4,8	17,7	5,3	939,4	40
9	73,3	4,9	17,9	5,1	906,8	40
10	70,9	5,2	17,7	5,9	1038,9	40
11	70,1	4,2	18,8	5,2	938,5	40
12	71,1	5,0	17,2	5,3	905,0	40
13	70,9	4,6	18,2	5,4	982,0	40
14	69,9	-	17,6	5,7	997,7	40
15	70,2	5,0	17,4	6,5	1131,9	20
16	68,0	4,2	17,2	6,3	1084,1	20
17	70,3	4,9	17,8	5,6	994,8	40
18	70,8	4,6	16,7	6,4	1062,3	20
19	69,7	5,1	19,8	5,4	1063,2	40
20	69,5	4,8	17,5	6,2	1091,5	20
21	69,8	-	17,2	6,8	1171,4	20
22	70,3	5,0	16,8	5,9	992,2	20

Tabelle 17: Verluste an verfügbarem Lysin in % beim Erhitzen
des Fleisches im Vergleich zum unerhitzten schlacht-
warmem Fleisch

Probe Nr.	schlachtwarm er- hitzt ohne Zusätze (a)-Serie)	72 h p. m. er- hitzt ohne Zusätze (e)-Serie)	F-Wert ca.
1	5,8	14,3	20
2	6,3	16,6	20
3	3,9	11,2	20
4	3,4	13,5	20
5	4,9	15,0	20
6	6,5	17,0	20
7	3,9	15,6	20
8	3,7	14,8	40
9	8,8	27,2	40
10	10,2	28,3	40
11	10,1	21,1	40
12	8,0	24,4	40
13	6,4	25,9	40
14	4,0	23,5	40
15	3,6	16,4	20
16	4,0	17,6	20
17	6,4	26,1	40
18	6,3	19,3	20
19	6,6	28,1	40
20	8,3	21,0	20
21	4,2	15,2	20
22	3,4	23,0	20

Tabelle 18: Verluste an verfügbarem Lysin in % beim Erhitzen des
Fleisches im Vergleich zum unerhitzten schlachtwarmem
Fleisch

Probe Nr.	schlachtwarm er- hitzt mit 2 % Nitritpökelsalz (b)-Serie	72 h p. m. er- hitzt mit 2 % Nitritpökelsalz (f)-Serie	F-Wert ca.
1	10,0	17,3	20
2	9,3	19,9	20
3	5,2	15,6	20
4	8,7	18,1	20
5	10,6	19,7	20
6	7,2	22,3	20
7	11,0	20,0	20
8	7,1	28,6	40
9	12,5	32,1	40
10	13,1	30,6	40
11	12,1	25,3	40
12	11,1	30,4	40
13	9,4	28,3	40
14	7,2	30,9	40
15	6,5	20,1	20
16	7,4	20,4	20
17	12,0	33,6	40
18	8,6	22,7	20
19	11,1	31,7	40
20	9,9	26,6	20
21	7,0	18,4	20
22	7,8	25,1	20

Tabelle 19: Verluste an verfügbarem Lysin in % beim Erhitzen
des Fleisches im Vergleich zum unerhitzten schlacht-
warmem Fleisch

Probe Nr.	schlachtwarm er- hitzt mit 4,5 % Nitritpökelsalz (c)-Serie)	72 h p. m. er- hitzt mit 4,5 % Nitritpökelsalz (g)-Serie)	F-Wert ca.
1	13,7	19,8	20
2	15,3	23,9	20
3	8,7	19,7	20
4	14,6	23,2	20
5	13,3	26,3	20
6	11,0	27,2	20
7	12,9	24,5	20
8	11,8	36,0	40
9	15,0	35,2	40
10	14,3	32,5	40
11	12,7	36,4	40
12	12,6	33,2	40
13	15,2	38,4	40
14	11,0	30,9	40
15	11,6	22,1	20
16	11,2	26,0	20
17	16,6	35,6	40
18	10,5	24,2	20
19	19,2	35,2	40
20	13,3	28,5	20
21	9,0	19,8	20
22	10,6	29,1	20

Bei den Proben 1, 2, 3, 4 und 5 sowie 8, 9, 10, 11 und 12 wurden auch Chargen mit 2 % Kochsalzzusatz (d und h) hergestellt. Dabei sollte überprüft werden, ob Nitrit die Menge an verfügbarem Lysin beeinflusst.

Die Werte der Chargen ohne Zusatz (a) und (e) und mit 2 % Nitritpökelsalzzusatz (b) und (f) sind zum Vergleich in Tabelle 20 mit angegeben.

Tabelle 20:

Probe Nr.	Verlust in % bei schlachtwarm er- hitztem Fleisch			Verlust in % bei 72 h p. m. er- hitztem Fleisch			F-Wert ca.
	a)	b)	d)	e)	f)	h)	
1	5,8	10,0	6,1	14,3	17,3	15,2	20
2	6,3	9,3	6,0	16,6	19,9	13,8	20
3	3,9	5,2	4,3	11,2	15,6	11,0	20
4	3,4	8,7	3,8	13,5	18,1	13,4	20
5	4,9	10,6	5,2	15,0	19,7	15,8	20
8	3,7	7,1	4,1	14,7	28,6	18,3	40
9	8,8	12,5	7,4	27,2	32,1	23,4	40
10	10,2	13,1	9,3	28,3	30,6	28,3	40
11	10,1	12,1	10,0	21,1	25,3	26,2	40
12	8,0	11,1	7,4	24,4	30,4	23,9	40

Abb. 3 zu den Tabellen 17, 18, 19:

Verluste an verfügbarem Lysin in hocherhitzten Fleischproben
(100 % $\pm$ Wert des rohen Fleisches)

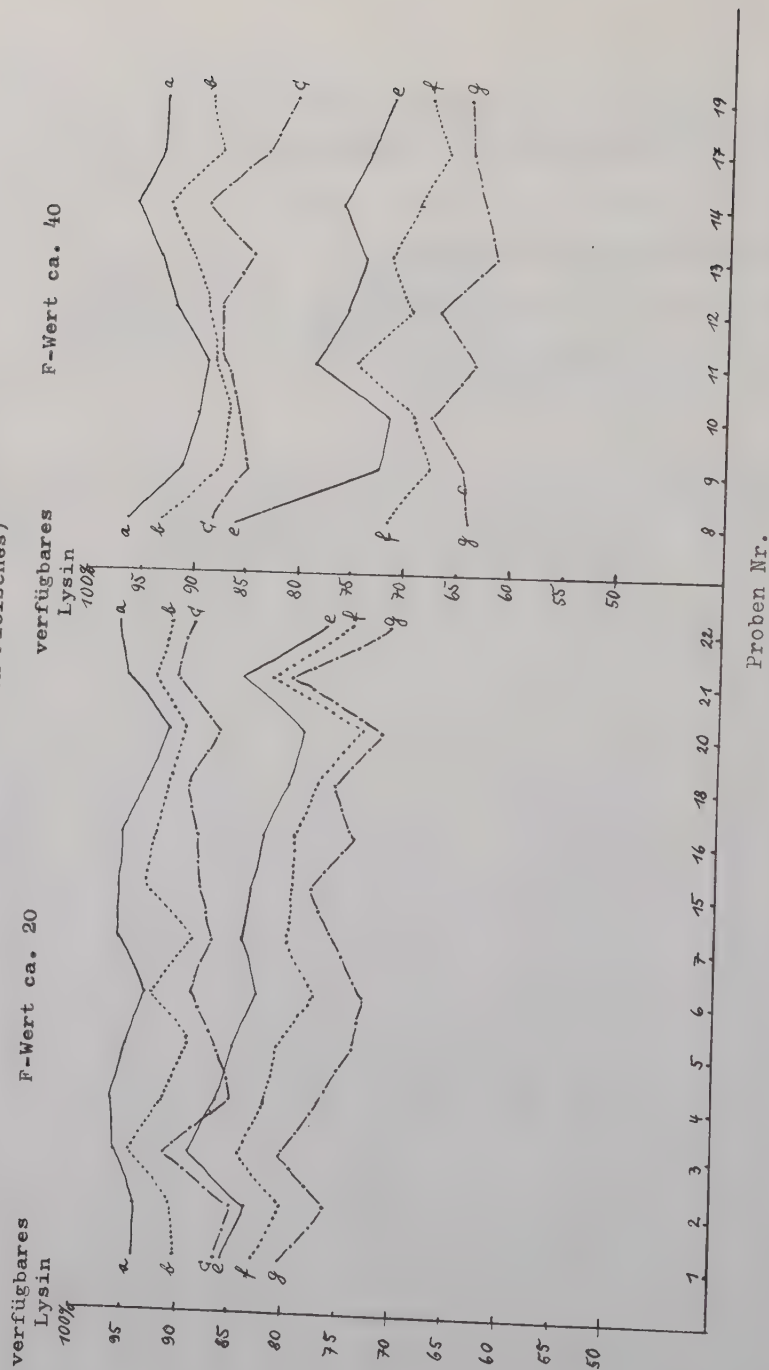


Tabelle 21: pH-Entwicklung bei schlachtfrischem Rindfleisch

1 bzw. 3 Stunden p. m. ohne und mit Zusatz von
2 bzw. 4,5 % Nitritpökelsalz

Probe Nr.	1 h p. m. ohne Zusatz	3 h p. m. ohne Zusatz	3 h p. m. mit 2 % Nitritpökel- salz	3 h p. m. mit 4,5 % Nitritpökel- salz
1	6,6	6,1	6,1	6,0
2	6,5	6,1	6,1	6,1
3	6,7	6,1	6,1	6,1
4	6,6	6,1	6,0	6,0
5	6,6	6,0	6,0	6,0
6	6,7	6,1	6,1	6,1
7	6,6	5,9	6,0	5,9
8	6,6	5,9	5,9	5,9
9	6,7	6,0	6,0	6,0
10	6,7	6,0	5,9	5,9
11	6,6	5,9	6,0	6,0
12	6,6	5,8	5,9	5,8
13	6,5	5,9	5,9	5,9
14	6,6	6,1	6,1	6,0
15	6,7	6,0	6,0	6,0
16	6,7	6,1	6,1	6,0
17	6,5	5,9	5,9	6,0
18	6,6	6,1	6,1	6,0
19	6,6	6,0	6,1	6,0
20	6,5	5,9	5,9	5,9
21	6,7	6,0	5,9	5,9
22	6,5	5,8	5,9	5,9

Tabelle 22: pH-Entwicklung bei Rindfleisch 72 h p. m. mit und ohne Zusatz von 2 bzw. 4,5 % Nitritpökelsalz

Probe Nr.	72 h p. m. ohne Zusatz	72 h p. m. mit 2 % Nitrit- pökelsalz	72 h p. m. mit 4,5 % Nitritpökel- salz
1	5,6	5,6	5,6
2	5,7	5,7	5,6
3	5,6	5,7	5,6
4	5,6	5,6	5,6
5	5,7	5,7	5,7
6	5,6	5,6	5,6
7	5,7	5,6	5,6
8	5,6	5,6	5,6
9	5,7	5,7	5,6
10	5,6	5,7	5,7
11	5,6	5,6	5,6
12	5,6	5,6	5,6
13	5,6	5,6	5,6
14	5,7	5,7	5,7
15	5,6	5,6	5,6
16	5,5	5,6	5,5
17	5,6	5,6	5,6
18	5,6	5,6	5,6
19	5,6	5,5	5,5
20	5,6	5,6	5,6
21	5,6	5,6	5,6
22	5,6	5,6	5,6

Bestimmung der Restgehalte an Nitrit und Nitrat

In dieser Untersuchungsreihe sollte geklärt werden, ob die relativ kurze, jedoch unter sehr günstigen thermischen Bedingungen ablaufende Umrötung relativ hohe Restgehalte an Nitrit und Nitrat bedingt.

Die Bestimmung wurde mit der von MÖHLER (49) angegebenen Verfahrenskombination der Diazotierungsmethode nach GRAU und MIRNA (31) sowie FOLLET und RATCLIFF (21) durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die von GRAU und MIRNA empfohlene Probenvorbereitungsmethode bei hochoverhitzten Fleischerzeugnissen stets zu klaren Filtraten führte.

Methodik der Nitritbestimmung

10 g des homogenisierten Untersuchungsgutes werden in einen 200 ml Meßkolben eingewogen und nach Zugabe von 5 ml gesättigter Boraxlösung mit 150 ml heißem Aqua dest. aufgeschwemmt; danach wird 15 Minuten in einem siedenden Wasserbad erhitzt und anschließend zur Eiweißfällung tropfenweise 1 ml einer konzentrierten Zinksulfatlösung unter ständigem Umschütteln zugesetzt. Sobald die Probe abgekühlt ist, wird sie filtriert. Es ist darauf zu achten, daß das Filtrat klar ist, also weder opalesziert noch irgendwelche Trübungen aufweist.

Dem Filtrat werden 20 ml entnommen und in einen 100 ml Kolben pipettiert, dann werden 5 ml Ammoniak-Pufferlösung zugesetzt und mit Aqua dest. auf 100 ml aufgefüllt. Anschließend werden 10 ml in einen 50 ml Erlenmeyer-Kolben überführt und 10 ml Diazoreagenz zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 20 Minuten bei Zimmertemperatur gehalten. Es tritt dann eine rosa-violette

Farbtönung auf. Gemessen wird bei 525 m μ in Küvetten mit 1 cm Schichtdicke gegen Wasser. Die Meßwerte werden aus einer Eichkurve, die mit Lösungen von Natriumnitrit pro anal. erstellt wurde, abgelesen.

Methodik der Nitratbestimmung

Entsprechend der von FOLLET und RATCLIFF (21) vorgeschlagenen Versuchsanordnung wurde Nitrat mittels Cadmiumschwamm zu Nitrit reduziert und nach der o. a. Methode gemessen. Vom selben Untersuchungsgut wird gleichzeitig auch eine Nitritbestimmung ohne Nitratreduzierung vorgenommen. Aus dem Differenzbetrag der beiden Proben errechnet sich der Gehalt an Nitrat.

Ergebnisse und Gehalte an Restnitrit und -nitrat sind in der Tabelle 23 zusammengestellt. Insgesamt liegen die Werte etwas über den Werten, die nach der Erfahrung erwartet wurden. Ursache dürfte eine etwas zu kurze Erwärmphase auf 50° C zu Beginn des Autoklavierens sein. (Zu hohe Temperaturen in dieser Phase wären durch mangelhafte Umrötung evident geworden.) Da die Halbfabrikate nicht für den direkten Verzehr vorgesehen sind, sondern als Zusatz zu umzurötenden Fleischerzeugnissen gedacht sind, d. h. eine Vermischung mit rohem Fleisch vorgesehen ist, besteht bei der Produktion des Endfabrikats noch die Möglichkeit der Reduzierung der Pökelfstoffe.

Tabelle 23: Restnitrit- bzw. -nitratgehalt bei Proben
mit 2 bzw. 4,5 % Nitritpökelsalzzusatz

Probe Nr.	<u>schlachtwarm erhitzt</u>				<u>72 h p. m. erhitzt</u>				F-Wert ca.
	2 % Nitrit ppm	4,5 %	2 % Nitrat ppm	4,5 %	2 % Nitrit ppm	4,5 %	2 % Nitrat ppm	4,5 %	
1	56,2	66,7	12,2	14,9	46,7	51,0	8,2	7,3	20
2	31,0	48,9	9,9	13,6	37,5	67,4	7,7	11,1	20
3	43,7	71,3	4,7	13,2	41,0	54,0	4,8	13,4	20
4	32,4	43,8	10,1	16,8	40,4	78,5	3,3	8,2	20
5	37,5	57,2	8,2	12,4	34,5	47,2	5,6	9,0	20
6	42,1	55,0	9,0	15,5	40,1	55,6	8,0	10,7	20
7	40,9	69,7	11,1	9,6	29,4	57,9	7,3	8,4	20
8	36,6	74,4	10,4	10,7	39,5	82,6	10,8	11,6	40
9	48,3	61,0	5,5	8,8	50,3	46,7	7,9	13,5	40
10	-	54,6	-	16,2	46,4	51,7	6,5	9,0	40
11	26,5	49,9	10,1	11,1	39,8	66,3	11,2	7,2	40
12	31,7	68,0	7,9	13,3	32,5	72,9	11,4	11,3	40
13	41,7	66,0	13,4	14,7	36,9	80,1	13,4	6,7	40
14	40,9	81,4	12,1	9,0	52,5	52,4	5,9	14,2	40
15	29,1	75,6	12,2	10,2	36,2	64,6	10,0	13,2	20
16	56,0	70,5	4,4	11,4	54,2	75,8	8,4	9,8	20
17	27,2	64,2	9,7	14,6	44,0	71,0	11,3	13,2	40
18	48,4	53,9	6,2	6,5	55,0	74,5	11,4	5,9	20
19	33,6	46,6	11,7	11,0	41,7	62,4	10,6	11,0	40
20	24,8	59,3	5,4	14,7	33,3	90,1	6,5	3,0	20
21	36,4	62,8	12,8	16,0	46,5	46,2	4,1	12,5	20
22	31,0	70,5	4,3	16,1	42,7	71,0	6,9	17,0	20

Organoleptische Beurteilung der Modellprodukte

Produkte mit F-Wert ca. 20 (schlachtfrisch und 72 h p. m. erhitzt)

a) Fleischsaft

Der durchschnittliche Absatz an Fleischsaft ist in Tabelle 24 zusammengestellt. Besonderheiten haben sich nicht ergeben.

Ohne Zusätze

Beide Chargen hellgelb; vereinzelt koagulierte, rotbraun gefärbte Eiweißflocken. Geruchlich schwach fleischbrühartige Komponente, geschmacklich bei der schlachtfrisch erhitzten Probe eine etwas leere, bouillonartige Komponente, bei 72 h p. m. erhitzten Produkten etwas kräftiger, jedoch schwach bitter.

Mit 2 % Nitritpökelsalzzusatz

Beide Chargen klar, hell bernsteinfarben. Geruchlich kräftig bouillonartige Komponente, geschmacklich salzbetonte, ausgeprägte bouillonartige Komponente, bei 72 h p. m. erhitzten Proben auch bittere Komponente.

Mit 4,5 % Nitritpökelsalzzusatz

Beide Chargen hell bernsteinfarben. Geschmacklich starke Salzbetonung, bouillonartiges Aroma, das auch geruchlich im Vordergrund stand. Proben, die 72 h p. m. erhitzt wurden, hatten auch bitter schmeckende Komponente, jedoch nicht ausgeprägter als bei Proben mit 2 % Nitritpökelsalzzusatz.

b) Festphase

Ohne Zusätze

Bei beiden Chargen mäßiger Zusammenhalt, leicht in einzelne Partikel zu zerteilen. Vorherrschend graurot; geruchlich dominierten Komponenten, die an cooked meat erinnerten; geschmacklich ebenfalls an cooked meat erinnernd, besonders bei den 72 h p. m. erhitzten Produkten; Spuren von leicht brennerigem Geschmack bei 72 h p. m. erhitzten Chargen.

Mit 2 % Nitritpökelsalzzusatz

Beide Chargen kräftig pökelrot und hervorragend gebunden. Geschmacklich 72 h p. m. erhitzte Proben eindeutig schlechter. Neben corned-beef-artiger Komponente war ausgeprägter brenneriger Geschmack vorhanden. Geruchlich war dies weniger deutlich.

Mit 4,5 % Nitritpökelsalzzusatz

Bei beiden Chargen Umrötung und Bindung hervorragend, noch kompakter als vorher beschriebene Proben. Geruchlich corned-beef-artige Komponente vorherrschend; 72 h p. m. erhitzte Proben daneben schwach brennerig. Geschmacklich war letzteres noch deutlicher. Schlachtfrisch erhitzte Proben hatten keine Geschmacksabweichung.

Produkte mit F-Wert ca. 40 (schlachtfrisch und 72 h p. m. erhitzt)

a) Fleischsaft

Der durchschnittliche Absatz an Fleischsaft ist in Tabelle 25 zusammengestellt. Besonderheiten haben sich nicht ergeben.

Ohne Zusätze

Beide Chargen hell bernsteinfarben. Geruchlich bei der 72 h p. m. erhitzten Probe leicht brennerige Komponente, geschmacklich bei beiden Proben bouillonartige Komponente, bei Proben aus Kaltfleisch auch bitterer Geschmack.

Mit 2 % Nitritpökelsalzzusatz

Beide Chargen kräftige, etwas rötliche bernsteinähnliche Farbe. Geruchlich bouillonartig, etwas an Corned beef erinnernd. Geschmacklich corned-beef-artig, bei 72 h p. m. erhitzten Proben ausgeprägte, bitter schmeckende Komponente.

Mit 4,5 % Nitritpökelsalzzusatz

Beide Chargen dunkel bernsteinfarbig. Geruchlich corned-beef-artig, bei schlachtwarm erhitzten Proben teils schwache, bei allen 72 h p. m. erhitzten Proben deutlich brennerig. Geschmacklich bei schlachtfrisch erhitzten Proben brennerige Komponenten nicht zu objektivieren, bei 72 h p. m. erhitzten Proben besonders deutlich. Beide Chargen stark salzbetont.

b) Festphase

Ohne Zusätze

Bei beiden Chargen mäßiger Zusammenhalt, leicht in einzelne, denaturierte Fleischpartikel zu zerteilen, graurote Farbe. Geruchlich war die cooked-meat-artige Komponente deutlicher ausgeprägt als bei Proben mit niedrigerem F-Wert. Schlachtfrisch erhitzte Proben nur vereinzelt schwachbrennerig, 72 h p. m. erhitzte Erzeugnisse in allen Fällen sehr deutlich brennerig. Geschmacklich schlachtwarm erhitzte Proben leicht brennerig, 72 h p. m. erhitzte Proben ausnahmslos stark bitter schmeckend.

Mit 2 % Nitritpökelsalzzusatz

Beide Proben kräftig pökelfarbig und hervorragend gebunden, jedoch etwas weich. Geruchlich schlachtfrisch erhitzte Proben kräftig corned-beef-artig, 72 h p. m. erhitzte Proben auch stark brennerig. Im Geschmack schlachtwarm erhitzte Proben corned-beef-artig mit leichter Hoherhitzungskomponente, 72 h p. m. erhitzte Proben vorherrschend bitter schmeckend.

Mit 4,5 % Nitritpökelsalzzusatz

Pökelfarbe, Bindung und Konsistenz wie Proben mit 2 % Nitritpökelsalzzusatz. Geruchlich bei schlachtfrisch erhitzten Chargen kräftiges Pökelaroma, vereinzelt auch schwach bittere Komponente. Alle 72 h p. m. erhitzten Proben deutlich brennerig. Geschmacklich schlachtfrische Proben noch corned-beef-ähnlich, jedoch zu salzig und in einzelnen Fällen schon schwach bitter schmeckend. 72 h p. m. erhitzte Proben in allen Fällen unangenehm bitter und salzig.

Tabelle 24: Durchschnittlicher Fleischsaftabsatz in %
bei Proben mit F-Wert ca. 20

Zusätze	schlachtwarm	72 h p. m.
ohne	34,6	35,2
2 % Nitrit- pökelsalz	31,7	32,4
4,5 % Nitrit- pökelsalz	32,1	31,7

Tabelle 25: Durchschnittlicher Fleischsaftabsatz in %
bei Proben mit F-Wert ca. 40

Zusätze	schlachtwarm	72 h p. m.
ohne	37,5	38,5
2 % Nitrit- pökelsalz	36,1	37,4
4,5 % Nitrit- pökelsalz	35,7	36,9

3.4. Großtechnische Herstellung eines "tropenfesten" umgeröteten Rindfleischhalbfabrikates, in hitzefesten Schlauchfolien sterilisiert

Rohstoffe und Behandlungsverfahren

Zur Verarbeitung kam schlachtfrisches, entbeintes, weitgehend entfettetes und entsehtes Rindfleisch eines Schlachtkörpers, das mit einer Vorschneider-Messer-Vorschneider-Kombination in ca. kirschgroße Partikel zerkleinert wurde. Anschließend wurde das Fleisch mit Nitritpökelsalz versetzt (30g/kg), im Vacuummischer 20 Minuten bei 690 torr gemischt und mittels Vacuumfüller in sterilisierfähige Rilsan- bzw. Tripandärme (Kal. 80 mm) gefüllt, und zwar so, daß der ausgetretene Fleischsaft nach Abkühlung steril entfernt werden konnte (siehe 3.2.!). Die Erhitzung erfolgte im Standautoklav. Die Leerräume der teilgefüllten Därme hingen nach unten, damit Fleischsaft und Fett kontinuierlich abfließen konnten. Zur Sicherung einer völligen Umrötung wurde zunächst 30 Minuten bei 50° C, dann weitere 30 Minuten bei 70° C und anschließend bis zu einer Kerntemperatur von 110° C erhitzt, und zwar bis zum Erreichen eines F-Wertes von ca. 18,4. Hierzu waren noch 210 Minuten erforderlich. Die Abkühlung erfolgte unter Anwendung von Gegendruck (1,5 - 1,8 atü) mit fließendem kaltem Leitungswasser, bis die Kerntemperatur auf unter 95° C abgesunken war. Dann wurden die Produkte entnommen.

Nach einer kurzen Wartezeit, während der noch Fleischsaft nach unten abfließen konnte, wurde der Feststoffsektor durch Abklippen steril abgetrennt. Die Produkte wurden bei + 2° C aufbewahrt.

Organoleptische Prüfung

Der Fleischsaft war hellbernsteinfarben mit leicht rötlicher Tönung. Geruchlich dominierte eine bouillonartige Komponente; brenneriger Geruch wurde nicht festgestellt. Im Geschmack herrschte Salz vor, sonst reine, kräftige Bouillonkomponenten.

Das Fleisch war kräftig pökelrot und einwandfrei umgerötet. In der Konsistenz etwas weich, jedoch gut zusammenhaltend. Im Schnitt waren Muskelfasern peripher teilweise nicht klar zu erkennen. Geruchlich war eine kräftige, reine, an Corned beef erinnernde Komponente vorherrschend, brennerige Komponenten waren nicht wahrzunehmen. Geschmacklich war ein an Corned beef erinnerndes Aroma dominierend, ganz vereinzelt wurden schwach bittere Komponenten notiert.

Die Analysenergebnisse von Fleischsaft und Fleisch sind in Tabelle 26 zusammengestellt.

Tabelle 26: Analyse von Fleischsaft und Fleisch

	<u>Fleischsaft</u>	<u>Fleisch</u>
Wasser %	92,70	66,50
Fett %	-	2,60
Asche %	3,60	3,40
RP %	3,56	27,20
BE %	0,27	1,20
BEFFE %	3,29	26,00
NO ₂ ppm	41,50	28,50
NO ₃ ppm	30,00	19,10

3.5. Weiterverarbeitung des Rindfleischhalbfabrikates aus 3.4.

Um eine staubfeine Zerkleinerung zu sichern, wurde das Halbfabrikat im Kutter vorzerkleinert und anschließend tiefgefroren. Vor dem Zusatz zu den verschiedenen Produkten wurde es im Kutter weiterzerkleinert.

Herstellung von Brühwürsten:

Das Halbfabrikat wurde, auf Rohprotein bezogen, anteilig für rohes Fleisch ausgetauscht. Als Magerbrätgrundlage diente vorgesalzenes Rinderschrotfleisch, das mit 15 % Eis, 3,5 % Nitritpökelsalz und 0,04 % Natriumascorbat versetzt war und 8,1 % Fett und 16,1 % Rohprotein enthalten hat.

Zusammensetzung der Brätchargen

Brät 1 (Kontrolle):

Schrotfleisch:	15,5 kg
Speck	: 6,1 kg
Eis-/Wasser- schüttung	: 2,8 kg
Zucker	: 0,5 kg
Gewürze	: <u>0,1 kg</u>
	25,0 kg

Brät 2:

Bezogen auf Rohprotein wurden 10 % des Schrotfleisches unter Substitution des Nitritpökelsalzdefizits gegen das Halbfabrikat ausgetauscht (1,0 kg Halbfabrikat $\hat{=}$ 1,69 kg Schrotfleisch).

Brät 3:

Bezogen auf Rohprotein wurden 20 % des Schrotfleisches unter Substitution des Nitritpökelsalzdefizits gegen das Halbfabrikat ausgetauscht (2,0 kg Halbfabrikat $\hat{=}$ 3,38 kg Schrotfleisch).

Die Gewichts Differenz auf 25 kg fertige Brätmasse wurde durch Schüttung substituiert, was insofern korrekt war, weil das erhitze Material einen geringeren Wassergehalt aufwies.

Herstellung der Kontrolle

Anfänglich wurde das Schrotfleisch im 45 l LASKA-Kutter 5 Runden bei Messergeschwindigkeit 2 zerkleinert, dann 10 Runden bei gleicher Geschwindigkeit unter Zugabe der Schüttung und der Gewürze und schließlich 20 Runden bei Messergeschwindigkeit 3 gekuttert. Nach Zugabe des Specks wurde das Brät weitere 25 Runden bei Messergeschwindigkeit 3 bis zu einer Endtemperatur von

14° C fertiggekuttert.

Herstellung der Versuchschargen (10 bzw. 20 % RP-Austausch)

Dem entsprechend reduzierten Schrottfleisch wurde zu Beginn des Kutterns das gesamte staubfeine Halbfabrikat zugesetzt. Der Verlauf der Brätherstellung bezüglich der Rundenzahlen und der Messergeschwindigkeiten entsprach bei der Charge mit 10 % Austausch den Bedingungen, wie sie bei der Kontrolle angewandt wurden. Bei der Charge mit 20 % RP-Austausch mußte die Emulgierungsphase nach Zugabe des Speckes um 10 Runden verlängert werden, um gleiche Endtemperaturen zu erzielen. Der Grund hierfür war, daß das Halbfabrikat eine Temperatur von ca. - 5° C hatte, das Schrottfleisch jedoch ca. 0° C.

Von allen Chargen wurden Naturin-Kranzdärme und Zellglasfaserdärme (Kal. 90 mm) gefüllt und mit gebräuchlichen Verfahren geräuchert und gebrüht.

Zur Überprüfung der Brätstabilität wurden außerdem je Charge 25 Dosen à 200 g (99/35) bei 90° C auf eine Kerntemperatur von 85° C erhitzt.

Organoleptische Beurteilung

Die unter Verwendung von Halbfabrikaten gefertigten Chargen wiesen am 2. Tage nach Fertigstellung gegenüber der Kontrolle geringfügig flacheres Aroma auf. Signifikante geschmackliche Abweichungen, insbesondere corned-beef-artige Komponenten sowie der bei einigen Halbfabrikaten vorhandene leicht bittere Geschmack wurde im Endprodukt nicht mehr registriert.

Im Schnittbild waren bei der Charge mit 10 % RP-Austausch

keinerlei Partikel des Halbfabrikates zu erkennen; daneben traten auch hinsichtlich des Glanzes und der Oberflächenbeschaffenheit keine erkennbaren Unterschiede zur Kontrolle auf. Lediglich bei der Charge mit 20 % RP-Austausch waren kleinere Fleischstippchen zu erkennen, die jedoch nicht störten. Nachteilig war bei dieser Charge allerdings das Fehlen eines gewissen Glanzes.

Die Analysenergebnisse der Produkte sind in Tabelle 27 zusammengestellt.

Tabelle 27: Analysendaten der Versuchsprodukte (in %)

	Wasser	Fett	Asche	Roh- protein	Σ
Kontrolle	57,1	27,0	2,8	10,4	97,3
10 % RP-Aus- tausch	56,9	27,3	2,8	10,6	97,5
20 % RP-Aus- tausch	56,1	27,7	2,7	10,7	97,2

(Die Differenz zu 100 % resultiert aus originären und zugesetzten Kohlenhydraten.)

Beurteilung der Stabilität der eingedosten Bräte

Der Geleeabsatz lag bei allen Chargen ohne signifikante Unterschiede zwischen 0 und 2 %.

Herstellung von Rohwürsten:

Es sollte orientierend geprüft werden, inwieweit es technisch möglich ist, Rohfleisch in schnittfesten Rohwürsten (3 mm-Körnung) durch das Rindfleischhalbfabrikat zu ersetzen. Auch hierbei war zu respektieren, daß vom Halbfabrikat keinerlei Bindung zu erwarten ist und somit eine Integration über Rohfleischpartikel notwendig ist. Ferner war auf Grund des niedrigeren Wassergehaltes mit verkürzten Reifezeiten zu rechnen. In einer Rohwurstrezeptur mittlerer Qualität wurden, bezogen auf Rohprotein, 5 % des rohen Fleisches gegen das Halbfabrikat ausgetauscht. Das Halbfabrikat (- 18° C) wurde zusammen mit dem Magerfleisch verarbeitet. Die Rohwürste wurden mit Gluconodelta-Lacton hergestellt und schnell gereift.

Ergebnisse

Die Reifezeit war trotz des niedrigeren Wassergehaltes nicht reduziert. Hinsichtlich Farbe, Schnittfestigkeit, Schnittbild, Geruch und Geschmack waren gegenüber der Kontrollcharge keinerlei Unterschiede aufgetreten.

4. Diskussion

Das Bestreben unterentwickelter Viehüberschußländer, wenigstens ihre Rinderbestände devisabringend zu nutzen, scheitert meist daran, daß auf dem Weltmarkt bisher nur rohes Fleisch in beachtlichen Mengen abzusetzen ist; rohes Fleisch aus diesen Ländern aber entweder wegen des Fehlens technischer Möglichkeiten für einen realen Transport oder aus viehseuchenrechtlichen Gründen - im Falle der BRD ist es vor allem die Klauentiere-Einfuhr-VO - nicht in Länder eingeführt werden darf, die Devisen verfügbar haben.

Aus den betreffenden Ländern dürfen nur solche Fleischerzeugnisse in die BRD eingeführt werden, die nach Abs. 3 von § 7 der Klauentiere-Einfuhr-Verordnung "durch Erhitzen auf über 100° C haltbar gemacht worden sind". Zweifelsfrei ist Fleisch nach derartiger Temperatureinwirkung in seuchenhygienischer Hinsicht problemlos. Allerdings würden Behandlungsverfahren mit Temperaturen um 80 bis 85° C denselben Effekt haben, wobei dann jedoch Produkte erzeugt werden könnten, die in technischer und organoleptischer Hinsicht wesentlich günstiger zu beurteilen wären. Der Empfehlung, Produkte nach Art des Corned beef herzustellen, kann nicht gefolgt werden, da für diese Fleischerzeugnisse seit Jahren ein Überangebot am Markt besteht. Der Versuch südamerikanischer Unternehmer, neue Wege zu beschreiten, indem sie ungepökelt Rindfleisch ("Cooked meat") in Folien pasteurisiert und gefroren in die USA und nach Europa brachten, scheiterte weitgehend an den stark eingeschränkten Verwendungsmöglichkeiten des nicht um-

geröteten Fleisches. Der Entschluß, derartige Produkte zu erzeugen, kann indirekt auch als Reaktion auf den stagnierenden Absatz bei Corned beef angesehen werden; Cooked meat ist, im Gegensatz zu Corned beef, ausschließlich für die Weiterverarbeitung gedacht. Gegen eine Umarbeitung von Corned beef als quasi Halbfabrikat für Fleischerzeugnisse spricht vor allem der durchdringende Eigengeschmack, mit eigentlich unvermeidbaren bitteren Komponenten. Es war daher unsere Idee, ein Produkt für die Weiterverarbeitung in Fleischerzeugnissen herzustellen, das zwar wie Corned beef umgerötet, jedoch fett- und wasserärmer sowie geschmacklich neutraler ist. Angesichts der besonderen klimatischen, energetischen und verkehrstechnischen Verhältnisse in den in Frage kommenden Ländern stand von vorneherein fest, daß die Mindesterhitzung auf 100° C keinesfalls ausreichen würde. Die herzustellenden Produkte mußten also den Anforderungen einer tropenfesten Konserve genügen. Die Erzeugung gewerbsmäßig weiterverarbeitungsfähiger Halbfabrikate erforderte für die Gebinde schon aus Kostengründen eine Mindestgröße, die bei einigen Kilogramm liegt. Daraus ergeben sich für solche Produkte zwangsläufig lange Sterilisationszeiten. Zur Beschleunigung des Wärmeübergangs beim Autoklavieren empfahlen sich sterilisierbare, weitestgehend sauerstoff- und wasserdampfundurchlässige Kunststoffolien. Die niedrigen Kosten waren ebenfalls beachtlich. Für die Verwendung von Folienschläuchen sprach auch, daß der während des Erhitzens unvermeidlich austretende Fleischsaft steril vom Fleisch getrennt und so der Transport von geringwertigem Material vermieden werden kann. Die tropen-

festen Sterilisation von Rindfleisch ist wegen des typischen Bittergeschmacks, den lang hocherhitzte Erzeugnisse haben, problematisch. Die dafür verantwortlichen Bräunungsreaktionen nach Art der Maillard-Reaktion sind über Prozeßsteuerung nur teilweise zu beherrschen. Unter Beachtung postmortaler chemischer Vorgänge im Fleisch wurde versucht, Fleisch bereits vor dem Abbau des Glykogens, d. h. der Freisetzung von reaktionsfähigen Sacchariden, zu erhitzen. Dieser Zeitraum umfaßt nur wenige Stunden post mortem. Danach nehmen freie Glucose, Fructose und Ribose teils durch glykolytischen Abbau, teils durch Freisetzung aus ihren Verbindungen rapide zu. Aus reduzierend wirkenden Kohlenhydraten entstehen bei gleichzeitig vorhandenen freien NH_2 -Gruppen, wie sie in Aminosäuren und Proteinen vorhanden sind, unter Wärme- oder Hitzeeinwirkung braune, bitterschmeckende Substanzen, sog. Maillard-Produkte. Unter den essentiellen Aminosäuren hat Lysin insofern eine Sonderstellung, als es bei Maillard-Reaktionen seine ernährungsphysiologische Verfügbarkeit irreversibel verliert. Lysin wird daher als Parameter für die Hitzeschädigung von Proteinen verwendet. Bei vergleichenden Untersuchungen von hocherhitztem gepökelttem Rindfleisch, das schlachtfrisch oder 72 h p. m. ohne, mit 2 und mit 4,5 % Nitritpökelsalz erhitzt worden war, zeigte sich, daß das 72 h p. m. verarbeitete Fleisch erheblich verfügbares Lysin verloren hatte, teilweise 2- bis 3-fach mehr als bei schlachtfrisch erhitztem Fleisch. Die Bestimmung des verfügbaren Lysins wurde mit der Dinitrofluorbenzol-Methode nach CARPENTER ausgeführt.

In Übereinstimmung dazu hat sich bei organoleptischen Untersuchungen ergeben, daß in schlachtfrisch erhitztem Fleisch nur in Ausnahmefällen schwach bitterer Geschmack auftritt, während alle 72 h p. m. erhitzten Proben je nach F-Wert bitterer oder ausgesprochen brenzlich schmeckten. Zu den relativ hohen Restnitrit- und Restnitratgehalten sei gesagt, daß diese nach anteiliger Einbeziehung des Halbfabrikates in ein Endprodukt nicht mehr evident sind.

Versuche zur Weiterverarbeitung in Brüh- und Rohwürsten ergaben, daß im Falle der Brühwurst bis zu 10 % Rohprotein des Frischfleisches ohne technische oder organoleptische Beeinträchtigung gegen das Halbfabrikat ausgetauscht werden können. Rohproteinaustausch von 5 % bei Rohwürsten beeinflusste weder geschmacklich, noch waren Veränderungen im Schnittbild festzustellen.

5. Zusammenfassung

Bräunungsreaktionen bei Lebensmitteln, insbesondere bei Fleisch, wurden besprochen. Neben chemischen müssen auch technologische Fakten berücksichtigt werden. Chemisch sind reduzierend wirkende Zucker und freie Aminogruppen in Aminosäuren, Proteinen, Nucleinsäuren und Nucleotiden verantwortlich. In schlachtfrischem Fleisch sind die Gehalte an reaktionsfähigen Sacchariden am niedrigsten.

Hinweise auf "Proteinschädigungen" bei Maillard-Reaktionen gibt die Bestimmung der Verfügbarkeit von essentiellen Aminosäuren. Die Bestimmung von verfügbarem Lysin auf chemischem Wege mit Dinitrofluorbenzol wurde beschrieben und in Modellversuchen durchgeführt.

In Modellversuchen wurde geprüft, ob Maillard-Reaktionen bei Verwendung von schlachtwarmem Fleisch gegenüber Fleisch, das erst 72 h p. m. hocherhitzt wurde, vermindert auftreten und ob organoleptisch günstigere Produkte erwartet werden können. Bei schlachtwarmem Fleisch sind die Verluste an verfügbarem Lysin nach Hocherhitzung signifikant verringert. Auch die organoleptischen Eigenschaften waren wesentlich besser, nur in einigen Fällen war schwach bitterer Geschmack angedeutet.

In einem großtechnischen Versuch wurde aus schlachtfrischem Fleisch ein umgerötetes, sterilisiertes Halbfabrikat hergestellt, welches in Roh- und Brühwürsten frisches Fleisch - anteilig auf den Rohproteingehalt bezogen - ersetzen konnte.

Summary

Browning reactions in food, especially in meat, are discussed. In this connection, both, chemical and technological facts are responsible. The most important chemical compounds concerning the Maillard Reaction are reducing carbohydrates and free amino groups coming from amino acids, proteins, nuclein acids and nucleotides. Immediately after slaughtering beef muscle shows the lowest level of free carbohydrates. The determination of the availability of essential amino acids gives an indication to destructibility of proteins by Maillard Reactions. The determination of available lysine by chemical means with dinitrofluorbenzole is described and investigations in model systems are realized.

The aim was to find out if there is any influence to the Maillard Reaction by heating yet warm meat directly after slaughtering or heating the meat 72 h post mortem. Another question was to find out if it is really possible to receive a better tasting product by using these different meats.

It was possible to demonstrate that heating the meat directly after slaughtering leads to a significant higher level of available lysine. Connected with this result the product showed also a better organoleptic quality. Only in a few cases bitter tasting components were evident.

Another experiment was made with meat which was pickled and sterilized directly after slaughtering. The product was qualified to substitute proportionally raw meat in dry- and emulsionsausages.

6. Literaturverzeichnis

1. Bentler, W.:

Über postmortale Vorgänge im Skelettmuskel, vor allem bei Schlachtschweinen.

Fleischwirtschaft 52 (1972), 861;

2. Booth, V. H.:

Problems in the determination of FDNB-available lysine.

J. Sci. Food Agric. 22 (1971), 658;

3. Boyne, A. W., Carpenter, K. J., Woodham, A. A.:

Progress report on an assessment of laboratory procedures suggested as indicators of protein quality in feeding stuffs.

J. Sci. Food Agric. 12 (1961), 832;

4. Bräutigam, K.-H., Severin, T.:

Untersuchungen zur Maillard-Reaktion
IX. Umsetzung von Tryptophan mit Xylose.

Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 154 (1974), 80;

5. Bruno, D., Carpenter, K. J.:

A modified procedure for the estimation of "available lysine" in food proteins.

Biochem. J. 67 (1957), 13;

6. Carpenter, K. J., Ellinger, G. M.:

Protein quality and available lysine in animal products.

Poult. Sci. 34 (1955), 1451;

7. Carpenter, K. J., Ellinger, G. M.:

The estimation of the available lysine in animal protein foods.

Biochem. J. 77 (1960), 604;

8. Carpenter, K. J., Lea, C. H., Parr, L. J.:

Chemical and nutritional changes in stored herring meal.

4. Nutritional significance of oxidation of the oil.
Br. J. Nutr. 17 (1963), 151;

9. Cole, S. J.:

The Maillard Reaction in food products carbon dioxide production.

J. Food Sci. 32 (1967), 246;

10. Cremer, H. D., Menden, E.:

Über nichtenzymatische Bräunungsreaktionen und ihre physiologischen Folgen.

Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 104 (1956), 33;

11. Danehy, J. P., Pigman, W. W.:

Reactions between sugars and nitrogenous compounds
IV. Reactions between proteins and monosaccharides.

Advances in Food Research 3 (1951), 273;

12. Donoso, G., Lewis, O. A. M., Miller, D. S., Payne, P. R.:

Effect of heat treatment on the nutritive value of proteins.
Chemical and balance studies.

J. Sci. Food Agric. 13 (1962), 192;

13. Dvořák, Z., Vognarová, I.:

Available lysine in meat and meat products.

J. Sci. Food Agric. 16 (1965), 305;

14. Eastoe, J. E.:

The amino acid composition of mammalian and gelatin.

Biochem. J. 61 (1955), 589

15. Ellis, G. B.:

Adv. Carbohydrate 14 (1960), 63;

16. Ender, F., Čeh, L.:

Conditions and chemical reaction mechanisms by which nitrosamins may be formed in biological products with reference to their possible occurrence in food products.

Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 145 (1971), 133;

17. Erbersdobler, H.:

Die Bestimmung von verfügbarem Lysin in Eiweißfuttermitteln mit Hilfe von Dinitrofluorbenzol.

Med. vet. Diss. München (1962);

18. Erbersdobler, H., Wellhäuser, R., Pfeiffer, G.:

Über den Einfluß des Kollagenanteils im Fleisch auf Ganzkörperzusammensetzung und Entwicklung wachsender Ratten.

Paper of the European Meeting of Meat Research Workers in Sandefjord, Norwegen (1966);

19. Erbersdobler, H., Zucker, H.:

Zur Bestimmung von verfügbarem Lysin in Futtermitteln mit Dinitrofluorbenzol.

Zeitschrift für Tierphysiologie, Tierernährung und Futtermittelkunde 19 (1964) H. 4, 244;

20. Erbersdobler, H., Zucker, H.:

Untersuchungen zum Gehalt an Lysin und verfügbarem Lysin in Trockenmagermilch.

Milchwiss. 21 (1966), 564;

21. Follett, M. J., Ratcliff, P. W.:

Determination of nitrite and nitrate in meat products.

J. Sci. Food Agric. 14 (1963), 138;

22. Ford, J. E.:

A microbiological method for assessing the nutritional value of proteins.

Br. J. Nutr. 14 (1960), 485;

23. Ford, J. E.:

A microbiological method for assessing the nutritional value of proteins II.

Br. J. Nutr. 16 (1962), 409;

24. Ford, J. E.:

A microbiological method for assessing the nutritional value of proteins. 3. Further studies on the measurement of available amino acids.

Br. J. Nutr. 18 (1964), 449;

25. Freimuth, U., Trübsbach, A.:

Versuche zur Maillard-Reaktion. 1. Mitteilung.
Untersuchung der Umsetzung von β -Lactoglobulin
mit Lactose im "trockenen" Zustand.

Nahrung 13 (1969), 199;

26. Freimuth, U., Trübsbach, A.:

Versuche zur Maillard-Reaktion. 2. Mitteilung.
Physikalisch-chemische Veränderungen von β -Lactoglobulin
nach Umsetzung mit Lactose im "trockenen" Zustand.

Nahrung 13 (1969), 207;

27. Görnhardt, L.:

Die nichtenzymatische Bräunung von Lebensmitteln.

Fette, Seifen, Anstrichm. 57 (1955), 270 u. 429;

28. Grau, R.:

Grundlagen und Fortschritte der Lebensmitteluntersuchung.
Fleisch und Fleischwaren.

Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg, 7 (1969), 140;

29. Grau, R., Friess, A.:

Einfluß von Trocknung und Lagerung auf chemische Zusammensetzung, pH-Wert, Farbe und Verdaulichkeit des Fleisches.

Fleischwirtschaft 14 (1962 a), 119;

30. Grau, R., Günther, H., Scheper, J.:

Das biochemische Verhalten der natürlich im Fleisch vorkommenden Zucker beim Kalb unter Berücksichtigung der Schlachtqualität.

Fleischwirtschaft 12 (1960), 728;

31. Grau, R., Mirna, A.:

Über die Bestimmung von Nitrit, Nitrat und Kochsalz in Fleischwaren und Laken.

Z. analyt. Chem. 158 (1957), 182;

32. Hamm, R., Van Hoof, J.:

Einfluß der Zerkleinerung auf den Abbau von Adenosintriphosphat und Glykogen im Rindermuskel post mortem.

Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 147 (1971), 193;

33. Heyns, K., Koch, H.:

Zur Frage der Entstehung von Nitrosaminen bei der Reaktion von Monosacchariden mit Aminosäuren (Maillard-Reaktion).

Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 145 (1971), 76;

34. Heyns, K., Paulsen, H.:

Über die chemischen Grundlagen der Maillard-Reaktion.

Wiss. Veröffentl. d. Deutsch. Ges. f. Ernährung
"Veränderung der Nahrung durch industrielle und
haushaltmäßige Verarbeitung"

Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt, (1960), 15;

35. Heyns, K., Pavel, K.:

Thermische Umwandlungsprodukte von Aminosäuren I. und II.

Z. Naturforschung 12 (1957), 97 und 109;

36. Heyns, K., Röper, H.:

Ein spezifisches analytisches Trenn- und Nachweisverfahren für Nitrosamine durch Kombination von Capillargaschromatographie und Massenspektrometrie.

Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 145 (1971), 69;

37. Heyns, K., Röper, H., Koch, H.:

Zur Frage der Entstehung von Nitrosaminen bei der Reaktion von Monosacchariden mit Aminosäuren (Maillard-Reaktion) in Gegenwart von Natriumnitrit
2. Mitteilung.

Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 154 (1974), 193;

38. Heyns, K., Rolle, M.:

Die Umsetzung von D-Fructose mit Gelatine.

Chem. Ber. 92 (1959), 2451;

39. Hodge, J. E.:

Dehydrated foods. Chemistry of browning reactions in model systems.

J. Agr. Food Chem. 1 (1953), 928;

40. Hoppe, W.:

Aminosäureanalysen in biologischem Material
I. Mitteilung. Einfluß von Hydrolysenbedingungen sowie von Kohlenhydraten und Purinbasen.

Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 147 (1971/72), 14;

41. Karlson, P.:

Biochemie.

Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1967), 232;

42. Karlson, P.:

Biochemie.

Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1967), 272;

43. Lang, K.:

Lysin und die biologische Wertigkeit des Nahrungseiweißes.
Deutsche Lebensmittel-Rundschau 7 (1959), 165;

44. Lebensmittelrecht

Bundesgesetze und -verordnungen über Lebensmittel
und Bedarfsgegenstände.

35. Bekanntmachung der Neufassung der Fleisch-Verordnung
vom 6. Juni 1973 (BGBl.I S. 553);

45. Levy, A. L., Li, C. H.:

III. Kinetic studies on the reaction of N-terminal group.
Reagents with α -corticotropin, and N-terminal group
analysis.

J. Biol. Chem. 213 (1955), 487;

46. Maillard, L. C.:

Action des acides aminés sur les sucres.
Formation de melanoidines par voie methodique.

Compt. rend. hebd. Séanc. Acad. Sci. 154 (1912), 66;

47. Matheson, N. A.:

Available Lysine.

II. Determination of available lysine in feedings tuffs
by dinitrophenylation.

J. Sci. Food Agric. 19 (1968), 496;

48. Mc Weeny, D. J., Biltcliff, D. O., Powell, R. C. T.,
Spark, A. A.:

Die Maillard-Reaktion und ihre Hemmung durch Sulfite.

J. Food Sci. 34 (1969), 641;

49. Möhler, K.:

Reaktionsprodukte von Nitrit und Nitrat in Fleischer-
zeugnissen.

Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 125 (1964/65), 337;

50. Neumann, R. E.:

The amino acid composition of gelatins, collagens and elastins from different sources.

Arch. Biochem. 24 (1949), 289;

51. Niinivaara, F. P., Antila, P.:

Der Nährwert des Fleisches.

2. Kohlenhydrate des Fleisches.

Fleischforschung und Praxis, Verlag der Rhein Hessischen Druckwerkstätte Alzey, Schriftenreihe Heft 8 (1972), 55;

52. Otte, K.-Ch.:

Untersuchungen zum Gehalt an verfügbarem Lysin in verschiedenen Futtermitteln.

Med. vet. Diss. München (1967);

53. Persson, T., v. Sydow, E.:

Aroma of canned beef: gas chromatographic and mass spectrometric analysis of the volatiles.

J. Food Sci. 38 (1973), 377;

54. Persson, T., v. Sydow, E.:

The aroma of canned beef: processing and formulation aspects.

J. Food Sci. 39 (1974), 406;

55. Porter, R. R.:

The unreactive aminogroups of proteins.

Biochem. Biophys. Acta 2 (1948), 105;

56. Rao, M. N., Sreenivas, H., Swaminathan, M., Carpenter, K. J., Morgan, C. B.:

The nutritionally available lysine and methionine of heated casein-glucose mixtures.

J. Sci. Food Agric. 14 (1963), 544;

57. Reichert, J. E.:

Zur Hitzebehandlung von Lebensmitteln.

Die Fleischerei 4 (1976), 21;

58. Roach, A. G., Sanderson, P., Williams, D. R.:

Comparison of methods for the determination of available lysine value in animal and vegetable protein sources.

J. Sci. Food Agric. 18 (1967), 274;

59. Ross, I., Krampitz, G.:

Zur Frage der Erhitzungsschäden bei Nahrungsproteinen.

Z. Tierern. Futtermittelkde. 15 (1960), 95;

60. Sanger, F.:

The free amino groups of insulin.

Biochem. J. 39 (1945), 507;

61. Sanger, F.:

Science 129 (1959), 1340;

62. Schober, R., Prinz, I.:

Bestimmung des Lysingehaltes in Milchproben nach der DNP-Methode in Abhängigkeit von ihrer Erhitzung.

Milchwissenschaft 12 (1956), 466;

63. Schramm, G., Braunitzer, C.:

Prolin als Endgruppe des Tabakmosaikvirus.

Z. Naturforsch. 8 b (1953), 61;

64. Seaver, J. L., Kertesz, Z. J.:

The "Browning (Maillard) Reaction" in heated solutions of uronic acids.

J. Amer. Chem. Soc. 68 (1946), 2178;

65. Selim, A. S. M.:

Microdetermination of lysine in protein hydrolyzates.

J. Agri. Food Chem. 13 (1965), 435;

66. Stadtman, F. H., Chichester, C. O., Mackinney, G. J.:

Carbon dioxide production in the browning reaction.

J. Americ. Chem. Soc. 74 (1954), 3194;

67. Swift, C. E., Ellis, R.:

The action of phosphates in sausage products.

I. Factors affecting the water retention of phosphate-treated ground meat.

Food Techn. 10 (1956), 546;

68. Takács, J., Wirth, F., Leistner, L.:

Berechnung der Erhitzungswerte (F-Werte) für Fleischkonserven.

1. Mitteilung: Theoretische Grundlagen.

Fleischwirtschaft 49 (1969), 877;

69. Tarr, H. L. A.:

Ribose and the Maillard-Reaction in fish muscle.

Nature 171 (1953), 344;

70. Tarr, H. L. A.:

The Maillard-Reaction in flesh foods.

Food Techn. 8 (1954), 15;

71. Tilgner, D. J.:

Die Technologie der Garverfahren.

Verlagshaus Sponholz, Frankfurt (1974), 101;

72. Van Hoof, J., Hamm, R.:

Einfluß von Natriumchlorid auf den Abbau von Adenosin-
triphosphat und Glykogen im zerkleinerten Rindermuskel
(post mortem).

Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 150 (1972/73), 282;

73. Wirth, F., Leistner, L.:

Probleme der Langlagerung von Fleischkonserven.
II. Einfluß d. Erhitzung.

Fleischwirtschaft 15 (1963), 599;

74. Wismer-Pedersen, J.:

Quality of pork in relation to rate of pH change post
mortem.

Food Res. 24 (1959), 711;

75. Wolfrom, M. L., Schlicht, R. C., Langer jr., A. W.,
Rooney, C. S.:

Chemical interactions of amino compounds and sugars.
VI. The repeating unit in browning polymers.

J. Americ. Chem. Soc. 75 (1953), 1013;

76. Wolfrom, M. L., Thomson, A., Ward, R. B.:

The composition of pyrodextrins.
II. Thermal polymerization of levoglucosan.

J. Americ. Chem. Soc. 81 (1959), 4623;

Am Ende meiner Arbeit danke ich Herrn Professor
Dr. Dr. h.c. L. Kotter herzlich für die Überlassung
des Themas und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Professor Dr. A. Fischer
für die vielen Anregungen und Diskussionen im Rahmen
dieser Arbeit.

Auch Fräulein Gudrun Mühlberg möchte ich für ihre
Einsatzbereitschaft und Unterstützung bei der Durch-
führung der Versuche danken.

Lebenslauf

Am 9.10.1943 wurde ich, Helmut Basel, als Sohn des Bundesbahnbeamten Markfried Basel und seiner Ehefrau Maria, geb. Lechner, in Haag (Obb.) geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule und der Oberrealschule München-Pasing, späteres MAX-PLANCK-GYMNASIUM, legte ich 1965 die Reifeprüfung ab.

Den Militärdienst leistete ich von 1965 bis 1967 ab und begann anschließend im Wintersemester 1967/68 mit dem Studium der Tiermedizin an der Ludwig-Maximilians-Universität München. 1973 legte ich dort das tierärztliche Examen ab.

1966 heiratete ich die kfm. Angestellte Brigitte Breiter. Im selben Jahr wurde unsere Tochter Patrizia geboren, unser Sohn Ludwig kam 1976 zur Welt.

Seit April 1974 bin ich im Bereich Hygiene und Technologie der Lebensmittel tierischen Ursprungs am Fachbereich Tiermedizin der Universität München als wissenschaftlicher Angestellter tätig.

